Über Pyron.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Rudolf Pummerer
aus München (geb. zu Wels in Oberösterreich).

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1905.

Über Pyron.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Rudolf Pummerer

aus München (geb. zu Wels in Oberösterreich).

ACAD.
LUDW. BAY.
BERL

München.

Druck von Val Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern: Herrn Professor Dr. R. Willstätter, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor A. Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0041

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

Theoretischer Teil.

I. Acetondioxalester (Desmotropie und Farbstoffnatur) . . . 21

II. Pyron.

1. Überblick über die Pyrongewinnung 26
2. Additionsprodukte mit Säuren und Salzen 27
3. Aufspaltung zu Derivaten des Bisoxymethylenacetons und Rückbildung daraus 29
4. Konstitution des Pyronrings 36

Experimenteller Teil.

I. Acetondioxalester.

1. Darstellung 39
2. Das farblose Monoënol 41
3. Das gelbe Diënol 42
4. Umwandlungen der desmotropen Formen 43
5. Färbeversuche 45
6. Verseifungsprodukte 46
7. Homologe Ketonoxalester 47

II. Chelidonsäure und Derivate.

1. Chelidonsäure aus Acetondioxalester 56
2. Chelidonsäurediäthylester aus Acetondioxalester . . . 57
3. Reaktionen der Carboxylgruppen im Chelidonester
   a) Theoretisches 58
   b) Addition von Salzen 59
   c) Addition von Alkoholat 60
   d) Amidbildung 62

III. Pyron und Derivate.

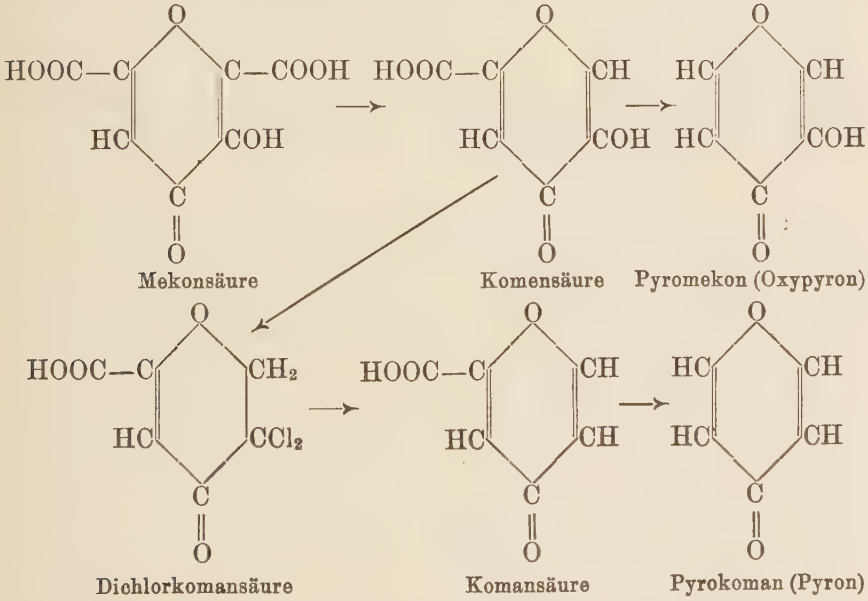
1. Pyron aus Chelidonsäure. Beschreibung 62
2. Salze mit Säuren 63
3. Additionsprodukte mit Salzen 65
4. 3-Methylpyron 67
5. Dimethylpyron 68
6. Xanthon 70

IV. Derivate des Bisoxymethylenacetons.
A. Aufspaltung des Pyrons zu Derivaten des Bisoxymethylenacetons.
1. Bildung des Monomethyläthers durch Kaliummethylat . . 71
2. Bildung des Dimethyläthers durch Kaliummethylat und Jodmethyl 73
3. Bildung des Monomethylätherbenzoats durch Kaliummethylat und Benzoylchlorid 76
Monobenzoat des Bisoxymethylenacetons 77
4. Bildung des Dibenzoats durch Alkali und Benzoylchlorid . 79
5. Hexaäthylacetal des Diformylacetons 81
Bisoxymethylenaceton (Kupfersalz) 83
B. Bildung von Pyron aus Derivaten des Bisoxymethylenacetons.
1. Einflufs von Zeit und Temperatur 85
2. Einwirkung ätherischer Salzsäure 86

Einleitung.

Wichtige Abkömmlinge des Pyrons finden sich unter jenen Substanzen, die man zur Zeit, als die organische Systematik noch wenig vorgeschritten war, mit dem Namen „Pflanzensäuren“ zusammenfassend bezeichnete.

Die Mekonsäure, welche in der Natur an Opiumbasen gebunden vorkommt und nach unserer heutigen Nomenklatur als Oxypyrondicarbonsäure anzusprechen ist,[1]) wurde in ihren Abbau- und Verwandlungsprodukten von Ost studiert, der einerseits das durch doppelte Kohlensäureabspaltung entstehende Pyromekon (Oxypyron) gründlich bearbeitet hat,[2]) andererseits über Komensäure, Dichlorkomansäure und Komansäure zum Pyron selbst gelangt ist. Er nannte dieses nach seiner Entstehung Pyrokoman.[3])

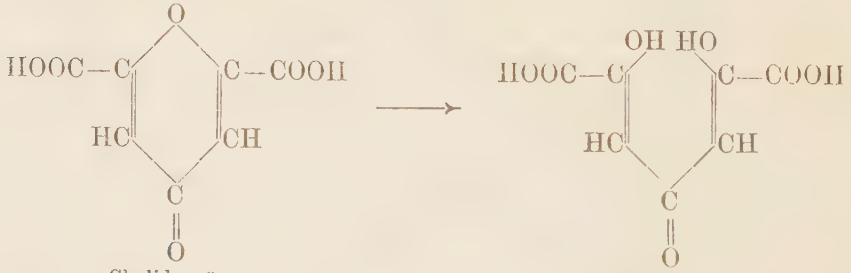


1) Der exakte Beweis hiefür findet sich in der jüngst erschienenen Abhandlung von Peratoner, Giornale di Scienze Nat. ed Econ. Vol. XXV [1905].

2) Journ f. pr. Ch. 19 (2), 177 [1879].

3) Ib. 29 (2), 57 [1883].

Bald darauf gelang es Lieben und Haitinger[1]), das nämliche Pyron aus der längstbekannten Chelidonsäure darzustellen. Diese im Jahre 1839 von Probst[2]) im Safte des Schöllkrauts (Chelidonium maius) aufgefundene Verbindung war 1846 von Lerch[3]) sehr eingehend auf ihre Basizität untersucht worden mit dem Resultat, dafs einerseits farblose, neutrale, zweibasische Salze, andererseits zitronengelbe, alkalisch reagierende, dreibasische existenzfähig sind. Lerch arbeitete dann mit Unterbrechungen dreifsig Jahre an diesem Thema weiter, ohne dafs eine Kunde davon an die Öffentlichkeit drang; kürzere Mitteilungen über Chelidonsäure, wie die von Hutstein[4]), Wilde[5]), Lietzenmayer[6]) und Sandow[7]), liefsen ihn ungestört, doch war er äufserst peinlich berührt über die Störung seiner heimlichen Forschertätigkeit, als im Jahre 1883 Lieben, dem er zehn Jahre vorher einige kurze, unwesentliche Mitteilungen über seine Arbeit gemacht hatte, gemeinsam mit L. Haitinger[8]) eine schöne, inhaltsreiche Abhandlung über Chelidonsäure veröffentlichte. In einer nun folgenden Mitteilung[9]), wo er Lieben persönlich zum Gegenstand heftiger Angriffe machte, nahm Lerch seine Ansicht von der Tribasizität der Chelidonsäure zurück und stellte für diese Verbindung eine komplizierte Formel auf; das experimentelle Material ist gegenüber der Lieben'schen Arbeit von geringer Wichtigkeit. Lieben und Haitinger nahmen an, dafs Chelidonsäure in der Kälte durch Überschufs von Alkali aufgespalten werde unter Bildung von zitronengelben Salzen einer vierbasischen Xanthochelidonsäure:



Chelidonsäure — Xanthochelidonsäure

1) Monh. f. Chem. 5, 339 [1885].
2) Ann. d. Pharm. 29, 116 [1839].
3) Ann. 57, 274 [1846].
4) C. 1851, 400.
5) Ann. 77, 160 [1851].
6) und 7) Inauguraldissertation.
8) loc. cit.
9) Monh. f. Chem. 5, 367 [1885].

Stützen konnten sie diese Annahme indes nur durch ein vierbasisches Bleisalz von nicht ganz zuverlässiger Reinheit. Es gelang nicht, die Xanthochelidonsäure in Substanz zu fassen, da sie nach diesen Autoren spielend leicht wieder die geschlossene Säure zurückliefert. Das wichtigste Ergebnis der Lieben'schen Arbeit ist der exakte Nachweis, dafs Chelidonsäure durch warme Alkalien quantitativ in zwei Moleküle Oxalsäure und ein Molekül Aceton gespalten wird. Die Reduktion der Chelidonsäure führte zur normalen Pimelinsäure, als Zwischenprodukt wurde dabei eine Hydrochelidonsäure gefafst, mit der sich später die von Marckwald[1]) durch Aufspaltung aus der Furfurakrylsäure erhaltene Substanz sowie die Acetondiëssigsäure Volhards[2]) identisch erwies — mithin ein Nachweis des Karbonyls in der Chelidonsäure. Lieben und Haitinger haben auf Grund ihrer Resultate die heute allgemein anerkannte Konstitutionsformel der Chelidonsäure aufgestellt, die Grundsubstanz, Osts Pyrokoman, haben sie als wichtigen neuen Ringtypus erkannt und dafür den Namen Pyron vorgeschlagen. Lerch sowohl wie Lieben und Haitinger haben durch Behandlung mit Ammoniak aus Chelidonsäurederivaten, den Brückensauerstoff durch die Imidgruppe ersetzend, zahlreiche Abkömmlinge des Pyridons dargestellt.

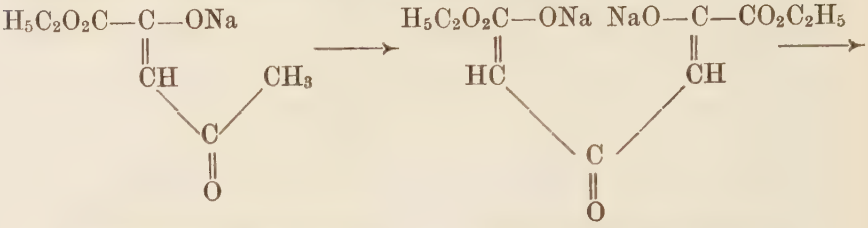
Eine glänzende Bestätigung fand die Lieben'sche Pyronformel in den zwei Synthesen der Chelidonsäure, die im Jahre 1891 fast gleichzeitig von Claisen[3]) und Peratoner[4]) aufgefunden wurden. Beide Forscher gingen von der Idee aus, die Säure aus Aceton und Oxalsäure, ihren Spaltungsprodukten, aufzubauen.

Claisen gelang dies mit Hilfe der bekannten Alkoholatkondensationsmethode, indem er auf das Natronsalz des von ihm schon früher erhaltenen Acetonmonoxalesters ein weiteres Molekül Oxalester und festes Natriumaethylat in der Hitze einwirken liefs. Der Körper, der so durch Einführung zweier Oxalylgruppen in das Aceton entsteht, ist der Acetondioxalester, eine gelblich weifse, schön kristallisierende Substanz, die als Triketonester zur Bildung von Metallsalzen befähigt ist. Aus dem Natronsalz, das Claisen bei der Synthese nur in kleinen Portionen darstellt, wird der Ester durch verdünnte Mineralsäure in Freiheit gesetzt; seine Überführung in Chelidonsäure geschieht

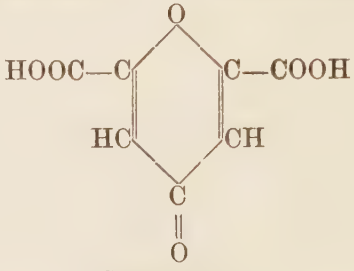
---

1) Ber. 20, 2811 [1887]; 21, 1398 [1888].
2) Ann. 253, 233 [1890].
3) Ber. 24, 118 [1891].
4) G. 21, 305 [1891].

durch wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure, wodurch Ringschluſs und Verseifung herbeigeführt wird.

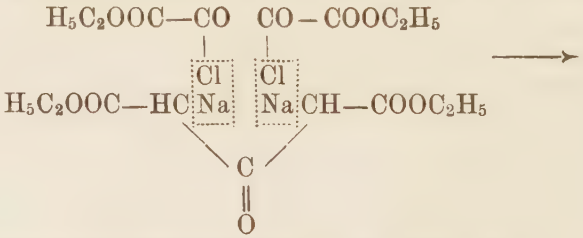


Acetonoxalester (Natronsalz) Acetondioxalester (Natronsalz)

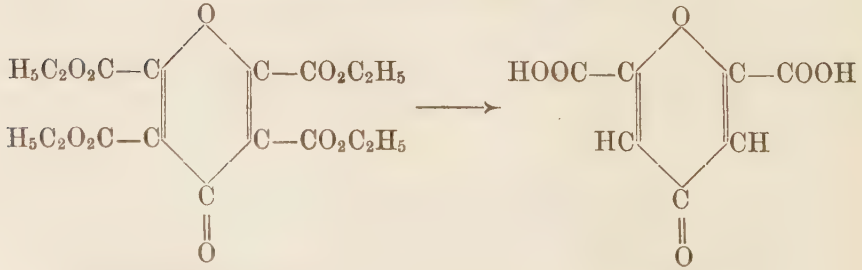


Chelidonsäure

Peratoner wählte zur Einführung der Oxalylgruppen die Einwirkung des Chlorides der Oxalestersäure auf das Dinatriumsalz des Acetondicarbonsäureesters. Er erhielt so den Pyrontetracarbonsäureester, der beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 120° unter Abspaltung zweier Carboxyle und Verseifung in Chelidonsäure übergeht.



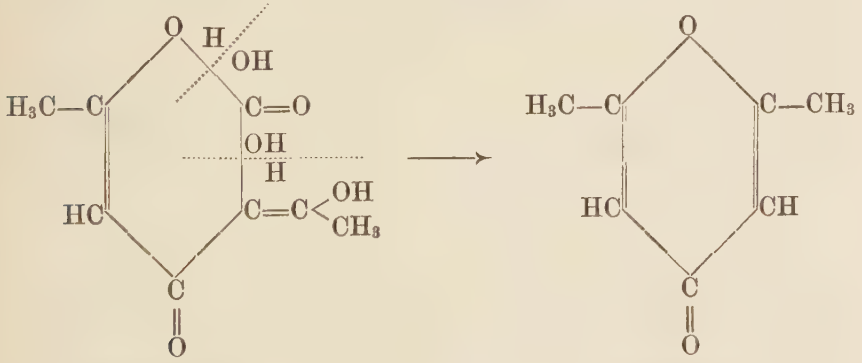
Acetondicarbonsäureesternatrium + 2 Oxalylchlorid



Pyrontetracarbonsäureester Chelidonsäure

Die Ausbeuten sind bei diesem Verfahren äufserst spärlich, nach der Claisen'schen Methode zwar bedeutend besser, aber immerhin blieb die Gewinnung von Pyron so umständlich und zeitraubend, dafs niemand durch diese Synthesen zu einem Studium des Gebietes ermutigt worden ist. Die spärlichen Angaben über Pyron, die sich in der Literatur finden, rühren von Ost, Lieben und Peratoner her: Unter gewöhnlichem Druck erhitzt, erweicht Chelidonsäure bei 240 bis 260° und liefert dann ein farbloses Destillat, das bei nochmaliger Reinigung um 215° (korr.) siedet. Es erstarrt bald zu wasserhellen Kristallen vom Schmp. 32,5°, die in Wasser spielend löslich sind, die Jodoformreaktion geben und Fehling'sche Lösung reduzieren. Die wäfsrige Lösung wird durch Alkali gelb.

Aufser den schon genannten carboxylierten Abkömmlingen des Pyrons wurde noch ein Dimethylderivat synthetisch erhalten. Aus der bei der Zersetzung des Acetessigesters entstehenden Dehydracetsäure, einem Methylacetylpyronon, erhielt Feist[1]) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Einschlufsrohr unter Kohlensäureabspaltung und erneutem Ringschlufs ein Dimethylhomologes des Pyrons, das er als 2-6-Dimethylpyron bezeichnete:

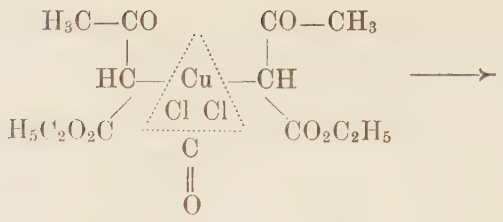


Dehydracetsäure — Dimethylpyron

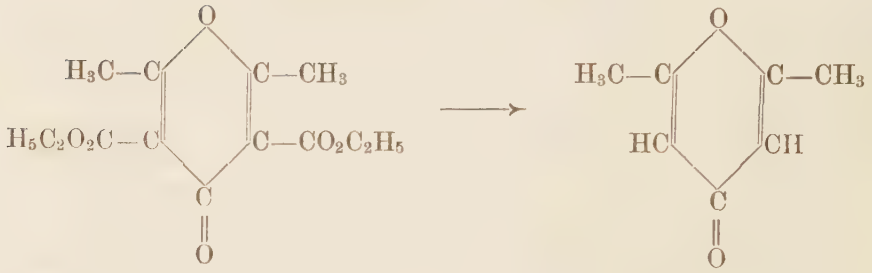
Denselben Körper erhielten Conrad und Guthzeit[2]) aus Kupferacetessigester und Phosgen, wodurch der Dimethylpyrondicarbonsäureester entsteht, der beim Verseifen und Ansäuern in Dimethylpyron übergeht:

---

1) A. 254, 272 [1890].
2) Ber. 19, 19 [1886].



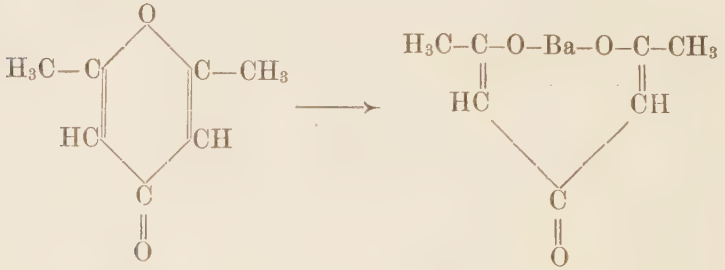
Kupferacetessigester + Phosgen



Dimethylpyrondicarbonsäureester

Dimethylpyron

Dimethylpyron bildet derbe Prismen vom Schmp. 132°, beim Kochen mit verdünnter Barytlösung erhielt Feist daraus unter Ringöffnung das Baryumsalz des Diacetylacetons:



Dimethylpyron

Baryumsalz aus Diacetylacetons

Plötzlich trat die Gruppe des Pyrons, bisher nicht mehr beachtet als andere heterocyklische Ringsysteme, in den Vordergrund des theoretischen Interesses, als im Jahre 1899 J. N. Collie[1]) das Chlorhydrat des Dimethylpyrons entdeckte. Zunächst gelangte er zu dieser Verbindung durch Kochen von Dehydracetsäure mit konzentrierter Salzsäure, nachher erhielt er es auch in wäfsriger Lösung, ebenso

1) Journ. Chem. Soc. 75, 710 [1899].

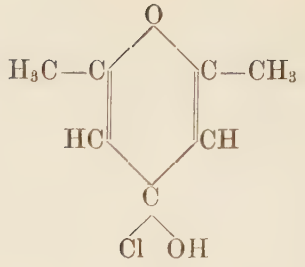
gelang es ihm, ein Chloroplatinat, zwei Oxalate, ein Salicylat und ein Pikrat darzustellen. Alle Salze verhalten sich wie solche schwacher Basen, im Exsiccator über Natronkalk verliert das Chlorhydrat etwas Salzsäure, in der stark sauer reagierenden wäfsrigen Lösung sind alle in hohem Mafs hydrolytisch gespalten.

Dimethylpyron war nicht die erste stickstofffreie organische Sauerstoffverbindung, an der die Fähigkeit der Säureaddition beobachtet worden ist. So hat schon Friedel[1]) zwei Anlagerungsprodukte von Salzsäure an Methyläther beschrieben, v. Baeyer und E. Fischer[2]) haben eine Verbindung von Fluoresceïn mit Schwefelsäure und eine solche von Orcinphtaleïn mit Salzsäure dargestellt und analysiert, Dale und Schorlemmer[3]) entdeckten beim Aurin die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, und nannten es eine Substanz von ausgesprochen basischem Charakter. Claisen und Ponder[4]) beobachteten ein rotes unbeständiges Additionsprodukt von Salzsäure an Dibenzalaceton, Wallach[5]) lehrte halogenwasserstoffsaure Salze des Cineols kennen, endlich hat A. G. Perkin[6]) eine ganze Reihe salzartiger Verbindungen gelber Farbstoffe beschrieben und gezeigt, dafs die Quercetingruppe, welche sich vom Pyron ableitet, besonders geneigt ist, salzartige Verbindungen zu bilden. In der Literatur der letzten Jahre, wo sich diese Fälle von Sauerstoffsalzbildung wiederholt zusammengestellt finden, ist merkwürdigerweise nirgends ein Fall erwähnt, der gerade für die Salzbildung des Pyrons von hervorragendem Interesse zu sein scheint: Schon Ost[7]) hat nämlich ein Chlorhydrat, sowie ein basisches Sulfat des Pyromekons (Oxypyrons) genau beschrieben und untersucht; er war somit der Erste, der an einem Pyron die Fähigkeit der Säureaddition beobachtet hat.

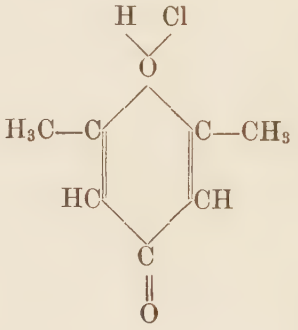
Alle diese Additionsprodukte von Säuren an organische sauerstoffhaltige Substanzen fafste man früher als Molekularverbindungen auf, ohne deren Bestehen eigentlichen Valenzkräften zuzuschreiben. Anders Collie. Da eine Formulierung des Dimethylpyronchlorhydrats mit Chlor am Kohlenstoff:

---

1) Bl. (2) 24, 160, 241 [1875].
2) A. 183, 27, 68 [1876].
3) A. 196, 84 [1879].
4) A. 223, 142 [1884].
5) A. 246, 281 [1888].
6) Journ. Chem. Soc. 69, 1439 [1896].
7) Journ. f. pr. Ch. (2) 19, 188 [1879].



nicht annehmbar schien — die Erklärung des Chloroplatinats würde nach dieser Auffassung sehr schwierig sein — so stellte Collie folgende Hypothese auf: der ätherartig gebundene Sauerstoff hat basische Eigenschaften und kann unter Addition eines Moleküls Säure in den vierwertigen Zustand übergehen, ebenso wie der dreiwertige Stickstoff in die fünfwertige Form übergeht, wenn ein tertiäres Amin ein quaternäres Ammoniumsalz bildet. Hienach formulierte er Dimethylpyronchlorhydrat folgendermafsen:



Die Annahme von vierwertigem Sauerstoff tritt hier nicht zum erstenmal in der Literatur auf, indessen sind früher die experimentellen Resultate, auf die sie sich gestützt, nie so klar und einleuchtend gewesen, wie im Falle des Dimethylpyrons. Die erste bestimmt formulierte Ansicht über die Mehrwertigkeit des Sauerstoffs spricht 1864 Naquet[1]) aus unter Hinweis auf die Analogie mit den Elementen der Schwefelgruppe. 1866 zieht Buff[2]) diese Hypothese zur Erklärung von Peroxyden heran, 1869 formuliert Williamson[3]) das Kohlenoxyd

1) Compt. rend. 58, 381, 675 [1864].
2) Theor. Chemie 63, 77 [1866].
3) Journ. Chem. Soc. 22, 360 [1869].

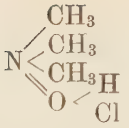
mit vierfacher Bindung. Im gleichen Jahr nimmt Jörgensen[1]) im Wasser noch zwei freie Sauerstoffvalenzen an, analog dem Ammoniak. Thomson[2]) zieht die Tetravalenz des Sauerstoffs zur Formulierung der Überjodsäure, Tilden[3]) zur Interpretation der Kristallwasserverbindungen heran, aber die erste experimentell einwandfreie Grundlage haben diese Ansichten durch Friedels[4]) Entdeckung der zwei Methyläthersalzsäureverbindungen erhalten. Er, und noch ausgesprochener Würtz[5]) betont, dafs in diesen Verbindungen der Sauerstoff vierwertig sein müsse. Eine weitere wesentliche Förderung hat diese Anschauungsweise durch physikochemische Untersuchungen erfahren, die Brühl[6]) am Wasser und Wasserstoffsuperoxyd angestellt hat. Hiedurch und vielleicht auch durch Greens[7]) Formulierung der Oxazin- und Thiazin-Salze ist Collie in der Aufstellung seiner präzisen Hypothese bestärkt worden.

Es ist nun das hohe Verdienst v. Baeyers, in zwei grundlegenden Arbeiten[8]) „Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs" der Auffassung Bahn gebrochen zu haben, dafs die Fähigkeit, Säuren zu addieren, allen Sauerstoffverbindungen der organischen Chemie zukommt und nicht eine zufällige Eigenschaft einzelner sauerstoffhaltiger Substanzen ist. Besonders elegant bewies v. Baeyer[9]) die mit den Stickstoffbasen bestehende Analogie, indem er zeigte, dafs dieselben Einflüsse, welche die Basizität des Stickstoffs erhöhen und verkleinern, in demselben Sinne auf die Basizität des Sauerstoffs wirken. Um dieser Analogie auch äufserlich Ausdruck zu verleihen, fafste er die gewonnenen Anschauungen unter dem Namen „Oxoniumtheorie" zusammen.

Die Anregung zu dieser Arbeit von Baeyers war einer Ansicht R. Willstaetters entsprungen, der die stabilen Säureadditionsprodukte der Aminoxyde mit vierwertigem Sauerstoff formuliert hatte:

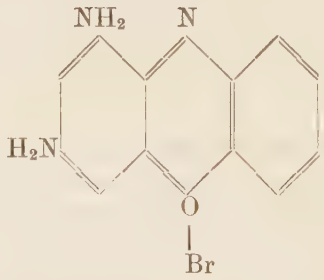
---

1) Dissertation 1869.
2) Ber. 6, 6, 433 [1873].
3) Introduction to chemical philosophy [1876].
4) loc. cit.
5) Atom. Theorie.
6) Ber. 28, 2847, 2866 [1895]; s. a. Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 514 [1895]. Ber. 30, 163 [1897].
7) Proc. Chem. Soc. 1892, 195. 1896, 226. Revue générale des matières colorantes 1892, II, 269.
8) Ber. 34, 2679, 2698 [1901].
9) Ber. 33, 1638 [1900].



Der exakte Nachweis der allgemein basischen Eigenschaften des Sauerstoffs ist v. Baeyer mit Hülfe komplexer Säuren gelungen: Ferro-, Ferri-, Kobalti-, Cyanwasserstoffsäure bilden wie Phosphorwolframsäure mit Alkoholen, Äthern, Ketonen, Aldehyden, Estern und Säuren Additionsprodukte, die, meist durch Gasolin fällbar, teils flockige, teils gut kristallisierende Substanzen darstellen. Eine gewisse Bestätigung finden v. Baeyers Resultate in physiko-chemischen Messungen von Kannonikow[1]). Auch das Dimethylpyron zog v. Baeyer in den Kreis seiner Untersuchungen, für die Collie'schen Salze hielt er in Anbetracht der grofsen Basizität des Cineols Addition am Brückensauerstoff für wahrscheinlich, dagegen schien ihm ein zweites Molekül Säure, dessen Anlagerung er wahrscheinlich machte, eher am Carbonyl addiert zu werden.

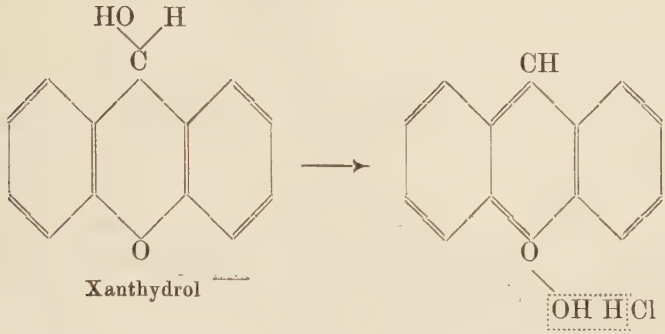
Zu einer anderen Auffassung der Oxoniumsalze ist A. Werner gelangt. Kehrmann[2]) hatte die Salzbildung bei Oxazin- und Thiazinfarbstoffen dem Sauerstoff bzw. Schwefel zugeschrieben und z. B. ein Diaminophenazoxoniumbromid folgendermafsen formuliert:



Um die Salzbildung exakter studieren zu können, untersuchte Werner[3]) stickstofffreie Carboxonium- und Carbothioniumverbindungen. In der Tat konstatierte er an Xanthydrolen — Fosse[4]) gleichzeitig an Xanthenen — eine ganz analoge Salzbildung, zu deren Erklärung

1) Journ. Russ. physik.-chem. Ges. 32, 639 [1900]; 33, 61, 95, 197, 743 [1901].
2) A. 322, 1 [1902].
3) B. 34, 3300 [1901].
4) Compt. rend. 133, 1218 [1901].

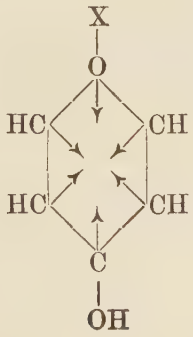
er annahm, dafs die Xanthydrole befähigt sind, sich in Xanthoxoniumbasen umzulagern, die dann unter Wasseraustritt Oxoniumsalze bilden:



Xanthydrol

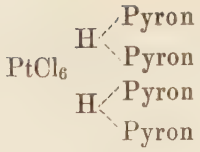
Xanthoxoniumsalz

Im Anschlufs hieran erörterte Werner in folgerichtiger Weise für die Derivate des Pyrons folgende benzolähnliche Formel, wobei X ein Säureradikal bedeutet:



Jetzt hingegen, wo Werner die Theorie seiner komplexen Aminsalze auf die organischen Ammoniumverbindungen übertragen hat,[1]) nimmt er in analoger Weise für die Oxoniumsalze[2]) an, dafs der Sauerstoff eine Nebenvalenz besitze, die je eine Nebenvalenz eines Metall- oder Wasserstoffatoms abzusättigen vermöge. Er stützt diese Anschauung auf die Fähigkeit des Dimethylpyrons, sich auch mit Metallsalzen, wie Kupfer- oder Quecksilberchlorid, zu verbinden und auf ein abnormes Chloroplatinat des Pyrons, das er folgendermafsen formuliert:

1) A. 322, 261 [1902].
2) A. 322, 296 [1902].



Darüber, ob in den genannten Fällen der Brücken- oder Karbonylsauerstoff des Pyrons reagiert, spricht Werner keine Vermutung aus.

Eine neue Idee wurde in die Lehre vom vierwertigen Sauerstoff hineingetragen durch Walden,[1]) der auf Grund physiko-chemischer Messungen am Dimethylpyron die Ansicht aussprach, der vierwertige Sauerstoff könne vielleicht amphoteren Charakter haben und bald als Base, bald als Säure auftreten.

Durch die hohe Bedeutung, welche die Tetravalenz des Sauerstoffs für die heutige Valenzlehre besitzt, ist so das Dimethylpyron eine vielbearbeitete Substanz geworden.

Die vorliegende Untersuchung entsprang nun dem Gedanken, dafs die eigenartige Natur des Pyronsystems und seine mannigfachen Additionsreaktionen besser und klarer als bei irgendwelchen substituierten Pyronen an der Grundsubstanz selber zu studieren seien, weil hier eine Trübuug des Gesamtbildes durch sekundäre Einflüsse ausgeschlossen erscheint.

1) Ber. 34, 4185 [1901]; 35, 1764 [1902].

Theoretischer Teil.

I. Acetondioxalester.

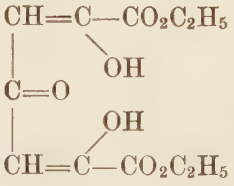
Um das Pyron einer gründlichen Bearbeitung unterziehen zu können, mufste ich vor allem darauf bedacht sein, gröfsere Mengen davon ohne allzugrofse Opfer an Mühe und Zeit zugänglich zu machen. Zur Erreichung dieses Zieles wurde nach Claisen der Weg über den Acetondioxalester gewählt, was sich nach einigen Verbesserungen sehr bewährt hat. Wie es gelang, die ganze Darstellung von Pyron, speziell aber in erster Phase die Gewinnung des Acetondioxalesters recht einfach und ergiebig zu gestalten, soll später im Zusammenhang dargelegt werden.

Zunächst schien es indes nötig, den Acetondioxalester selbst genauer kennen zu lernen, denn einmal konnten wahrscheinlich aus der Kenntnis seiner Eigenschaften wichtige Fingerzeige für Darstellung und Isolierung gewonnen werden, dann aber stand auch zu erwarten, dafs man ihn oder seine Verseifungsprodukte beim Studium von Chelidonester beziehungsweise Chelidonsäure antreffen würde.

1. Beschreibung der beiden Isomeren.

Claisens Angaben über den Acetondioxalester habe ich selbstverständlich in allen Punkten zu bestätigen, in einigen zu ergänzen. Seit Claisen die Synthese ausgeführt, hat bekanntlich die Untersuchung tautomerer Verbindungen, nicht zum mindesten durch Claisens eigene Arbeiten, so viel Förderung erfahren, dafs es nicht überrascht, heute

bei erneuter Betrachtung in dem Acetondioxalester ein Gemisch zweier desmotroper Formen zu erkennen. Sie sind einander in vielen Eigenschaften, z. B. im Schmelzpunkt recht ähnlich. Das Besondere des Falles ist, dafs die eine Form fast farblos, die andere zitronengelb gefärbt ist, und das Eigenartige, dafs die Letztere ausgeprägte Farbstoffnatur besitzt. In der Diënolform des Acetondioxalesters von der Formel:



dürfte der erste stickstofffreie Farbstoff der Fettreihe vorliegen.

Die höher schmelzende Form (104°), die ich vorgreifend als Monoënol bezeichne, bildet den Hauptbestandteil des Rohprodukts der Synthese, für sie gilt die Beschreibung Claisens. Aber auch geringe Mengen der gelben Modifikation sind beigemischt, Gemenge der beiden Isomeren können durch längeres inniges Digerieren mit starker Salzsäure in reinen Monoënolester verwandelt werden. Die feste Substanz ist auch im reinsten Zustand schwach gelbstichig, nie absolut farblos, dasselbe gilt von ihren Lösungen in indifferenten Solventien. Der farblose Ester geht leicht in Chelidonester über, wenn man ihn in konzentrierter Schwefelsäure auflöst und nach kurzem Stehen mit Wasser fällt.

Die etwas niedriger, nämlich bei 98° schmelzende Form ist wie ihre Lösungen zitronengelb gefärbt, von dem hochschmelzenden Ester unterscheidet sie sich aufserdem durch etwas gröfsere Löslichkeit in Äther. Der gelbe Ester, vorgreifend als Diënol bezeichnet, bildet wohlcharakterisierte Salze mit zwei Äquivalenten der Base; analysiert wurden das bei der Synthese entstehende Natriumsalz, aufserdem das durch Verreiben mit Barytwasser erhaltene Baryumsalz, endlich wurde festgestellt, dafs Acetondioxalester in Ammoniakatmosphäre zwei Moleküle Ammoniak addiert. Die Reindarstellung des gelben Esters geschieht entweder durch allmähliches Verreiben des Alkalisalzes mit etwas weniger als der berechneten Menge Mineralsäure oder besser, indem man ein wenig Baryumsalz in viel überschüssiger alkoholischer Esterlösung heifs auflöst und die so erhaltene alkalische Lösung im Vakuum konzentriert, bis in verfilzten zitronengelben Nadeln reines

Diënol auskristallisiert. Die wäfsrige Lösung des Diënols reagiert ganz schwach sauer.

Im Gegensatz zum Monoënol, das auf Wolle gar keine Färbung hervorruft, besitzt das Diënol starke Affinität zur tierischen Faser. Trotzdem nämlich zur Vermeidung von Verseifungserscheinungen die Ausfärbung in siedender Flotte innerhalb 5 bis 10 Sekunden vorgenommen werden mufste, wurden auf Wolle und Seide intensive und bleibende reingelbe Färbungen erhalten. Auf chromgebeizte Wolle zieht der Farbstoff mit stumpf bräunlich-gelben Ton und noch gieriger auf. Auch die Haut färbt Acetondioxalester anhaftend.

2. Umwandlungen der desmotropen Formen.

Die wechselseitigen Umwandlungen der Isomeren sind qualitativ zu erkennen an den deutlichen Farbänderungen der Lösungen und werden sich wahrcheinlich quantitativ direkt auf kolorimetrischem Wege und mit Hilfe spektrochemischer (refractrometrischer) Messungen nach Brühl verfolgen lassen. Ich habe mich vorläufig mit der qualitativen Prüfung begnügt[1]), der zufolge sich die Acetondioxalester den von H. Stobbe[2]) in seinen „Studien über Tautomerie“ für den Einflufs der Lösungsmittel aufgestellten Regeln fügen.

Die beiden beschriebenen Formen streben in Lösungen Gleichgewichtszuständen zu und zwar am langsamsten in indifferenten, nicht dissoziierenden Lösungsmitteln wie Benzol, Essigester, auch Äther, bei weitem rascher in hydroxylhaltigen, dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Wasser; unter diesen wiederum ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in wäfsriger Lösung deutlich gröfser als in alkoholischer; versetzt man z. B. eine alkoholische Esterlösung mit einem Tropfen Wasser, so wird die Flüssigkeit plötzlich tiefgelb. Einen sehr grofsen Einflufs übt auf die Umwandlungsgeschwindigkeit die Temperatur aus, mit deren Ansteigen das Gleichgewicht, auch im festen Aggregatzustand, wesentlich zugunsten der Diënolform verschoben wird. Für den hohen Gehalt der siedenden alkoholischen Lösung an Diënol spricht aufser ihrer intensiven Färbung die spielend leichte Chelidonesterbildung, die unter diesen Bedingungen nach einer Viertelstunde quantitativ ist.

---

1) Herr Geheimrat Professor Claisen ist — einer Privatmitteilung zufolge — bei der weiteren Untersuchung des Acetondioxalesters auch auf dessen beide Modifikationen sowie das Färbevermögen aufmerksam geworden und wünscht sich die weitere Bearbeitung zu reservieren.

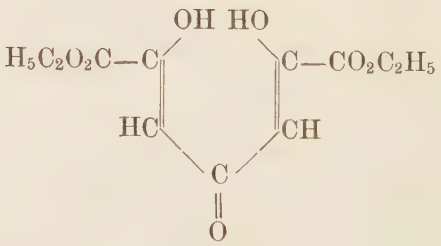
2) Ann. d. Chem. 325, 347 [1903].

Alkali bewirkt, selbst in Spuren, stärkste Enolisierung, so dafs die Monoënollösung satt zitronengelb und tingierend wird. Diese Färbung läfst sich nicht durch die Bildung des Alkalisalzes erklären: sie ist unabhängig von der Alkalimenge. Säuren veranlassen momentane Entfärbung, also Ketisierung der Diënollösungen, besonders vollständig bei wäfsrigen. Dafür genügt eine sehr kleine, aber nicht beliebig kleine Säuremenge; von schwächeren Säuren, wie Essigsäure oder Schwefelwasserstoff, braucht man eine gröfsere Quantität zur Entfärbung als z. B. von Mineralsäuren.

3. Constitution der desmotropen Formen.

Bei der Auswahl unter den für die Acetondioxalester in Betracht kommenden Strukturformeln scheiden Triënol- und Triketoformel von vornherein aus. Die Erstere, weil keine dreibasischen Salze auftreten und weil überhaupt Enolisierung der Atomgruppe C=CH—C=O bisher nicht beobachtet worden ist, die Triketoformel in Berücksichtigung der Analogie mit dem Diacetylaceton, das nach Feist[1]) selbst beim Kochen in Eisessiglösung mit Phenylhydrazin nur als Diketonalkohol reagiert. Ich habe also für die beiden Ester zu wählen zwischen den Formeln von Mono- und Diënol.

Der gelbe Ester und das Dinatriumsalz gehören zusammen, also ist er Diënol. Damit stimmt gut überein seine Färbung und seine Farbstoffnatur sowie der leichte Übergang der siedenden äthylalkoholischen Lösung in Chelidonester. Und zwar sprechen diese Eigenschaften nicht so sehr für die 1,3-Diënolformel als weit besser für die Auffassung als 1,5-Diënol gemäfs folgendem Strukturbild:

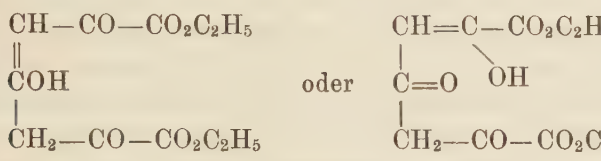


Die Verbindung ist ein unvollständiges Dioxychinon der Fettreihe; ihre Chinonähnlichkeit fällt am Modell noch mehr als an der geschriebenen Formel in die Augen. Auch das besonders lebhafte Auf-

1) A. 257, 292 [1890].

ziehen des Diënols auf Beizen würde so eine gute Erklärung finden, da die Hydroxyle in 1,5-Stellung zweifellos ebenso wie solche in Orthostellung befähigt sind mit demselben Atom des Beizenmetalls zu reagieren, was ja nach Liebermann[1]) für das Beizenziehen eines Farbstoffs charakteristisch ist.

Aus der Konstitution des gelben Esters schliefse ich auf die des farblosen. Die wechselseitigen Umwandlungen durch Alkali und durch Säure, offenbar Enolisierung und Ketisierung, berechtigen zu der Annahme, dafs hier ein Monoënol vorliegt von einer der beiden nachstehenden Formen:



4. Verseifung des Acetondioxalesters.

Das Dinatriumsalz des Acetondioxalesters löst sich zwar in viel Wasser mit zitrongelber Farbe und stark alkalischer Reaktion unverändert auf, mit wenig Wasser angerieben, liefert es indes eine scharf neutrale, tief orangefarbene Lösung, die beim Ansäuern keinen Ester mehr abscheidet, aber auch erst nach einer halben Stunde nachweisbare Mengen Oxalsäure enthält. Mit Alkali gibt die orangefarbene Lösung eine tiefe, blaustichigrote Farbenreaction, wie sie in ähnlicher Schönheit bei Körpern der Fettreihe nur selten anzutreffen ist. Die Färbung vergeht indes bald, die verschieden gefärbten Lösungen haben bisher als fafsbares saures Produkt nur Oxalsäure geliefert. Die genannte Farbenreaktion ist übrigens nicht ganz leicht auszuführen, vor allem darf das angewandte Alkalisalz keine Spur freien Alkalis enthalten.

Da die orangefarbige Lösung neutral ist und Oxalsäure erst nach etwa halbstündigem Stehen enthält, so kann eine Spaltung des Acetondioxalesters in Acetonmonoxalester bzw. -säure und Oxal-säure bzw. -estersäure nicht in Betracht kommen, auch zeigen die von Claisen[2]) bei Umwandlungsprodukten der Acetonoxalsäure beobachteten Farbenreactionen andere Eigenschaften. Claisen läfst die Säure mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einige Zeit stehen, wobei eine tief violettrote Färbung auftritt, die auf Zusatz von Alkali

1) Ber. 26, 1574 [1893].
2) Ber. 24, 128 [1891].

in Gelb umschlägt. Erneuter Zusatz von Säure stellt die ursprüngliche tiefe Farbe wieder her. Im vorliegenden Fall nun wird gerade durch Alkali die blutrote Farbe erzeugt, durch Säure wird sie zerstört und kann durch erneuten Alkalizusatz nicht wieder hergestellt werden. Um daher das Verhalten des Acetondioxalesternatronsalzes zu erklären, greift man am besten zur Annahme, dafs hier durch Selbstverseifung Acetondioxalsäure entstanden ist, deren zweibasisches Salz orangefarbige, deren vierbasisches blutrote Lösungen gibt.

Unter den Produkten alkalischer Hydrolyse des Acetondioxalesters bin ich der Chelidonsäure nie begegnet. Die als Acetondioxalsäure betrachtete Xanthochelidonsäure von Lieben und Haitinger[1]) sowie von Lerch[2]) geht aber nach diesen Autoren beim Ansäuern sehr leicht in Chelidonsäure über; in der Tat konnte ich mich an einem nach Lerchs Vorschrift[3]) dargestellten Baryumxanthochelidonat von kontrollierter Zusammensetzung überzeugen, dafs beim Zersetzen mit heifser Schwefelsäure Chelidonsäure gebildet wird. Wenn in der oben beschriebenen roten Lösung wirklich Acetondioxalsäure vorliegt, so scheint dieser Widerspruch geeignet, Bedenken zu erwecken, ob Xanthochelidonsäure nicht vielleicht doch noch den intakten Pyronkern enthält, und ob dieser nicht vielleicht befähigt ist, unter Erhaltung des Rings ein Molekül Alkali zu addieren.

II. Pyron.

1. Gewinnung von Pyron.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Pyron diente, wie schon erwähnt, der von Claisen entdeckte Acetondioxalester. Um zu diesem Körper zu gelangen, kondensiert Claisen zuerst Aceton und Oxalester mit verdünnter Natriumäthylatlösung; das so erhaltene Natronsalz wird dann fünfgrammweise in fast dem Doppelten der Theorie an Oxalester heifs gelöst, dann die zweite Phase der Kondensation durch Zugabe von festem Natriumäthylat bewerkstelligt. Es gelang nun, diese Darstellung des Acetondioxalesters in ganz hervorragendem Mafse zu vereinfachen: beide Phasen der Kondensation führte ich mit derselben konzentrierten Äthylatlösung aus, die Isolierung des Acetonmonoxalesternatronsalzes konnte mit Vorteil umgangen werden, die ganze Operation wurde in etwa 15 mal gröfseren Portionen als Claisen

1) Monh. f. Chem. 5, 348 [1884].
2) Monh. f. Chem. 5, 376 [1884].
3) A. 57, 293 [1846].

angibt, nämlich mit je 29 g Aceton und 156 g Oxalester ausgeführt. Die erzielte Ausbeute belief sich auf 73 %, berechnet auf Oxalester; ihr steht die Claisen'sche von 43 % gegenüber, die sich aufserdem nur auf die zweite Phase der Kondensation bezieht.

Die Überführung von Acetondioxalester in Chelidonsäure geschieht nach Claisen durch wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure; als das bequemste und ergiebigste Verfahren hat es sich bewährt, den noch feuchten Ester mit der konzentrierten Säure unter Rückflufs zu kochen, da hiebei nach dem Erkalten die Chelidonsäure in ganz reiner Form auskristallisiert.

Bei der Destillation der Chelidonsäure hat es sich als sehr zweckmäfsig erwiesen, die Säure mit etwa dem doppelten Gewicht Kupferpulver zu vermischen, was infolge der besseren Wärmeleitung die Bildung gröfserer Mengen von Komansäure, sowie von Kohle verhindert, Verlustquellen, die bei Verarbeitung der grofsen Portionen (bis zu 150 g) sonst einen sehr nennenswerten Betrag erreichen würden. Das Rohdestillat wird durch Stehen über Magnesia usta von Säure befreit und zur Reinigung im Vakuum destilliert (Sdp. unter 13 mm Druck bei 97 °). Das so erhaltene reine Pyron erstarrt zu prächtigen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 32,5 °. Es ist sehr hygroskopisch und im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur stark flüchtig.

2. Additionsprodukte des Pyrons mit Säuren und Salzen.

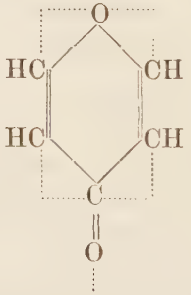
Mit Säuren bildet Pyron Salze, ganz ähnlich wie Dimethylpyron; dargestellt wurde das normale Chlorhydrat sowie eines von der Zusammensetzung, $HCl \cdot 2C_5H_4O_2$, das normale Prikrat, ein Oxalat von der Zusammensetzung $C_2H_2O_4 \cdot C_5H_4O_2$, das in ätherischer und eines von der Formel $C_2H_2O_4 \cdot 3C_5H_4O_2$, das in wäfsriger Lösung entsteht, sowie zwei Chloraurate: $AuCl_4H \cdot 2C_5H_4O_2$ und $AuCl_4H \cdot 3C_5H_4O_2$. Aufserdem wurde die Bildung eines träge kristallisierenden Phosphats beobachtet, während das Sulfat aus der ätherischen Lösung nur als Sirup erhalten wurde. Ein augenfälliger Unterschied hinsichtlich der Basizität dem Dimethylpyron gegenüber tritt dabei nicht zutage, aufser bei dem salzsauren Salz, das abweichend vom Dimethylpyronchlorhydrat im Exsiccator etwa ein Drittel seines Chlorwasserstoffs [1]) verliert. Auch zeigt sich beim Pyron eine starke Neigung zur Bildung komplizierter, gewissermafsen basischer Salze. Als Stütze für die Zweisäurigkeit der Pyrone kann man vielleicht die Tatsache anführen,

1) Der Versuch bedarf der Revision.

dafs Pyronchlorhydrat und noch mehr Methylpyronchlorhydrat in ätherischer starker Chlorwasserstoffsäure beträchtlich löslich sind und aus dieser Lösung auf Zusatz von viel Äther wieder ausfallen.

Besonders ausgesprochen ist die Fähigkeit des Pyrons, Salze zu addieren; analysiert wurden Verbindungen mit Chlorcalcium, Quecksilberchlorid und Silbernitrat. Dieselbe Beobachtung (Verbindungen mit Quecksilber und einigen anderen Schwermetallsalzen) hat schon Werner beim Dimethylpyron gemacht und als Bestätigung seiner Theorie betrachtet. Zwei Versuche, eine Verbindung von Pyron mit Chlornatrium bzw. Chlorbaryum herzustellen, hatten ein negatives Resultat.

Der Lösung der Frage, ob die Additionen von Säuren und Salzen beim Pyron am Brückensauerstoff oder am Carbonyl erfolgen, versuchte ich näher zu treten durch Übertragung der Thiele'schen Chinonformel auf das Pyron, unter Zuhilfenahme der Hypothese, dafs dem brückenartig gebundenen Sauerstoff Partialvalenz zukommt. Hienach käme man zu einem plausiblen Bilde des Pyrons, wonach nur eine reaktionsfähige Stelle — der Sauerstoff des Carbonyls — vorhanden wäre:

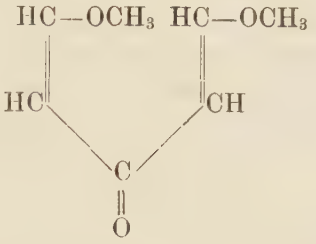


Pyronformel nach Thiele.

Diese Auffassung hat sich indes der Hauptsache nach nicht als richtig erwiesen; durch das Studium der Additionsprodukte selbst habe ich allerdings keine diesbezüglichen Aufschlüsse erhalten, dagegen haben sich im Laufe der Gesamtuntersuchung doch einige Reaktionen auffinden lassen, die mir über den Ort der Addition wertvolle Andeutungen zu geben scheinen: Läfst man Pyron in verdünnt alkoholischer Lösung mit einer Spur Salzsäure versetzt stehen, so zeigt die Flüssigkeit nach mehreren Stunden intensive Eisenchloridreaktion, der Pyronring ist an der Stelle des Brückensauerstoffs gesprengt worden. Hieraus ziehe ich den Schlufs, dafs das wirkende Agens, das ist Salzsäure bzw. Chlormethyl, am Brückensauerstoff angegriffen hat, was mit der Auf-

fassung des Pyrons als cyklische Oxoniumbase im besten Einklang steht. Die Addition von Säuren erfolgt also in erster Linie wohl am Brückensauerstoff, wofür auch die schon von A. v. Baeyer[1]) hervorgehobene Analogie mit Cineol spricht.

Umgekehrt ist am Cineol keine Additionsfähigkeit gegenüber Salzen beobachtet worden, wohl aber ist dies der Fall bei einer grofsen Zahl von Carbonylverbindungen, z. B. auch bei dem von mir erhaltenen Dimethyläther des Bisoxymethylenacetons, das in seiner Konstitution dem Pyron sehr nahe steht:



Diese Substanz bildet, wie Pyron, eine Chlorcalciumverbindung aus der sie sich unzersetzt abdestillieren läfst, dagegen konnte von ihr eine beständige Verbindung mit Säure nicht erhalten werden. Die Addition von Salzen erscheint mir hienach in erster Linie eher am Pyroncarbonyl zu erfolgen. Jedenfalls sind im Pyron mehrere additionsfähige Stellen, auf deren Zusammenwirken wahrscheinlich die manchmal beobachtete Kompliziertheit der Verbindungsverhältnisse zurückzuführen ist.

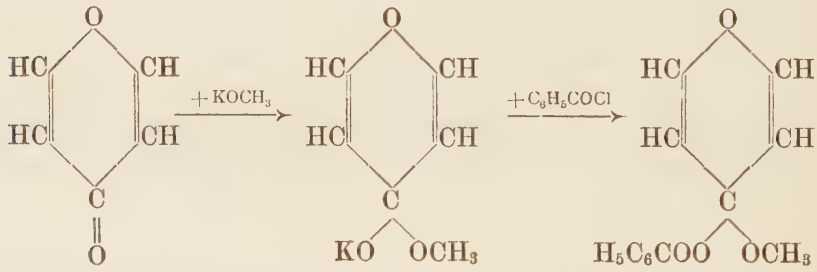
3. Aufspaltungen des Pyronrings zu Derivaten des Bisoxymethylenacetons und seine Rückbildung aus diesen.

In der Fähigkeit, Säuren wie Salze zu addieren, gleichen die Pyrone den Aminosäuren, deren Fähigkeit, Salze zu addieren, A. Strecker[2]) so interpretiert hat, dafs die Carboxylgruppe das Metall, die Aminogruppe die Säure binde. Es ist denkbar, dafs im Pyron der vierwertige Sauerstoff zugleich basische und saure Natur besitzt; das ist eine Annahme, die P. Walden[3]) für das Dimethyl-

1) Ber. 34, 2698 [1901].
2) A. 148, 87 [1886].
3) Vgl. Einleitung S. 20.

pyron bereits ausgesprochen hat. Die Untersuchung von Walden und die Beobachtung der Salzverbindungen des Pyrons führt zu der neuen Frage, ob die Pyrone auch mit Alkalien Salze bilden. Dimethylpyron wird nach der Vorschrift von Feist mit festem Kali ausgesalzen. Im Gegensatz dazu reagiert Pyron mit Alkalien sofort unter Gelbfärbung. Ammoniak addiert Pyron in trockener ätherischer Lösung nicht, auch wird es unverändert wiedergewonnen, wenn man es mit einem Überschufs von Trimethylamin in der Kälte eindunstet.

Der Nachweis einer sauren Funktion im Pyron schien aber gelungen zu sein durch die Darstellung von Verbindungen mit Kaliummethylat und Natriumäthylat. Die spielende Leichtigkeit, mit der diese Additionsprodukte Pyron regenerieren, ihre Farblosigkeit, Einheitlichkeit und Kristallisationskraft liefsen zuerst die Annahme [1]) berechtigt erscheinen, dafs hier Substanzen mit intaktem Pyronkern vorlägen. Da ferner die dem Kaliummethylatkörper entsprechende Benzoylverbindung nicht die Eigenschaften eines Oxoniumsalzes hatte, sondern viel eher die eines Esters, so schien die Addition am Carbonyl [2]) erfolgt zu sein, gemäfs folgender Formulierung:

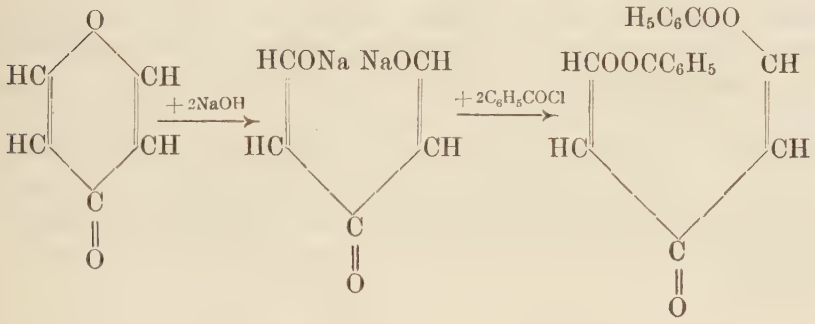


Im weiteren Verlauf der Untersuchung,[3]) speziell beim Studium der Benzoylverbindung und bei Versuchen, das Kaliummethylatadditionsprodukt zu alkylieren, hat sich indes diese Auffassung als unrichtig erwiesen: es hat sich mit Sicherheit ergeben, dafs Pyron unter den verschiedensten Bedingungen spielend leicht aufgespalten wird zu Derivaten des Bisoxymethylenacetons, und dafs umgekehrt diese Aufspaltungsprodukte

1) R. Willstaetter und R. Pummerer, Ber. 37, 3742 [1904].
2) Vgl. die Pyronformel nach Thiele S. 28.
3) Vgl. R. Willstaetter u. R. Pummerer, II. Mittlg., Ber. 38, 1461 [1905].

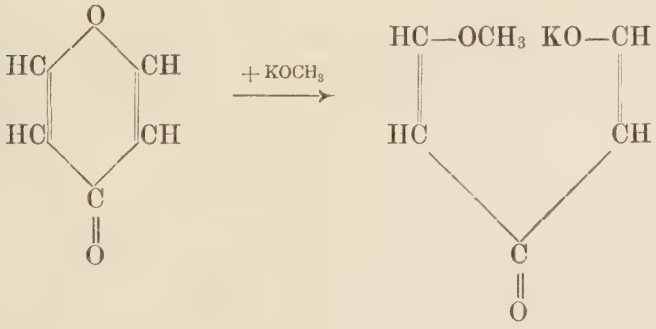
eine grofse Neigung zur Rückbildung des Pyronringes zeigen.

Schon kurze Einwirkung von Alkalien in der Kälte genügt, um die Aufspaltung des Pyrons zu bewirken, während Dimethylpyron oder gar Xanthon unter solchen Bedingungen nicht angegriffen wird. Die Reaktion liefs sich nun leicht mittels der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung verfolgen, wodurch das Bisoxymethylenaceton in Form seines Dibenzoats abgeschieden wird:



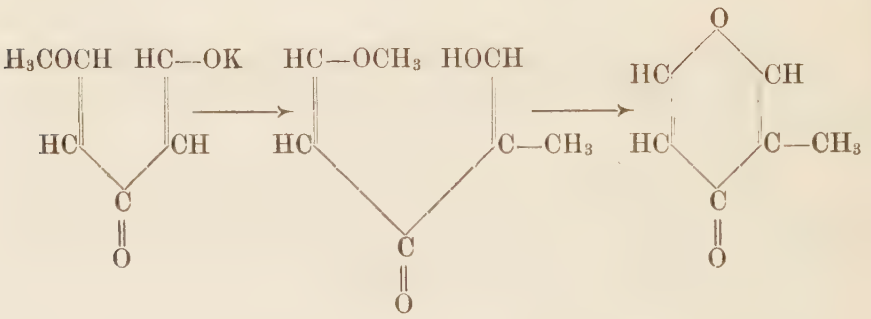
Diese Dibenzoylverbindung bietet infolge ihrer Unlöslichkeit ein erwünschtes Mittel, um Pyron selbst in verdünnten, wäfsrigen Lösungen nachzuweisen.

Auch durch Alkoholatlösungen wird Pyron glatt aufgespalten, und zwar ist das oben besprochene Kaliummethylatadditionsprodukt das Kaliumsalz des Bisoxymethylenaceton-monomethyläthers; die Reaktion verläuft gemäfs folgender Gleichung:

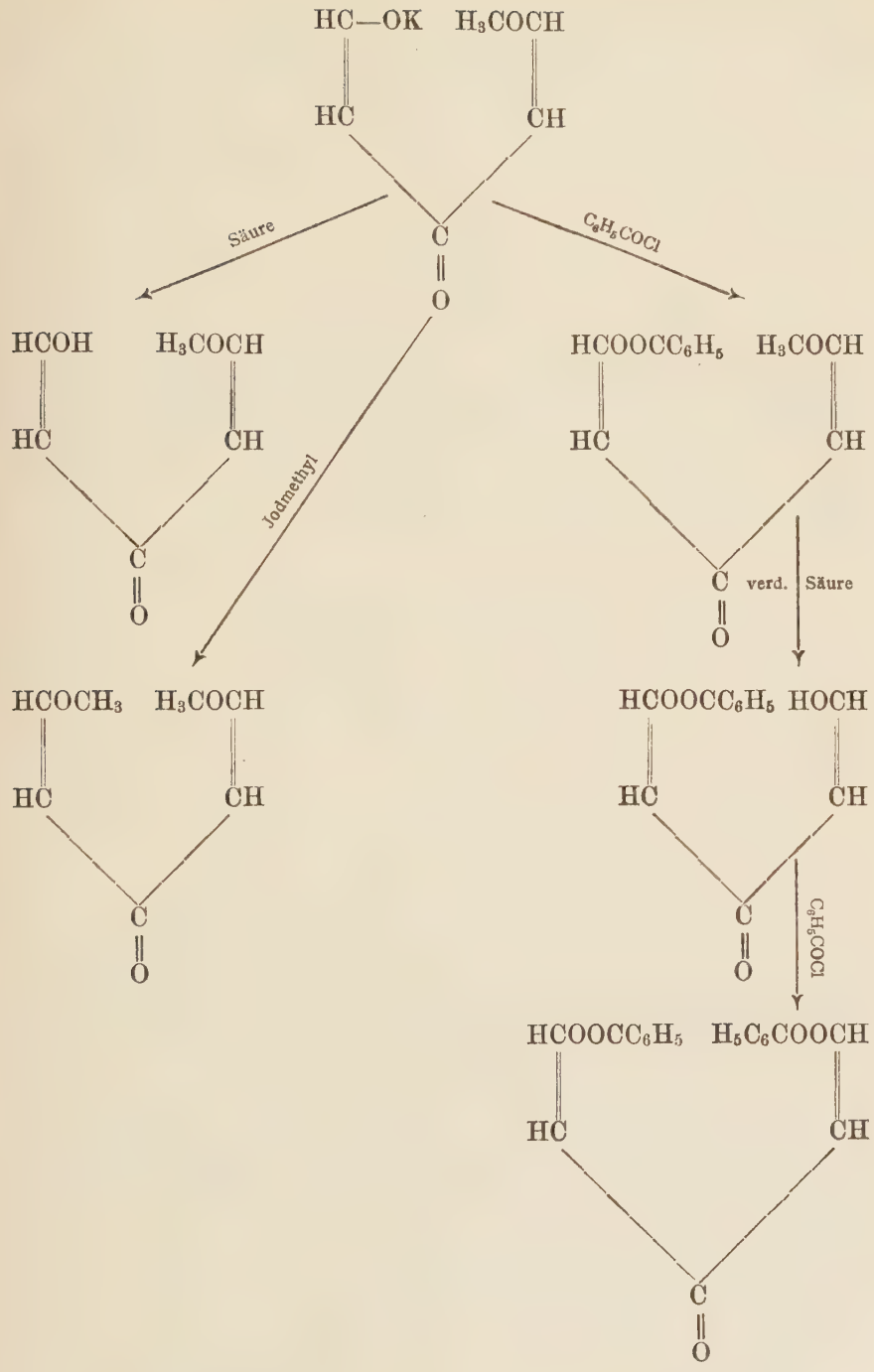


Aus diesem Kaliumsalz machen Säuren den Methyläther frei, eine durch schöne Metallsalze charakterisierte Verbindung, die leicht Pyron regeneriert. Benzoylchlorid verwandelt das Kaliumsalz in das Benzoat des Bisoxymethylenaceton-monomethyläthers; dieses wird durch sehr verdünnte Säure hydrolisiert zum Monobenzoat des Bisoxymethylenacetons, das geradeso wie der Monomethyläther die Merkmale einer freien Oxymethylenverbindung trägt und in zwei isomeren Formen auftritt. Es gibt beim Benzoylieren das nämliche Dibenzoat, das auch direkt aus Pyron entsteht.

Die Methylierung des Kaliumsalzes durch Schütteln seiner ätherischen Suspension mit Jodmethyl führte zu einem komplizierten Gemisch, aus dem sich als höchstsiedende Fraktion der Dimethyläther des Bisoxymethylenacetons (Sdp. 138—42° unter 13,5 mm Druck) durch fraktionierte Destillation isolieren liefs. Unter den Nebenprodukten trat ein noch unbekanntes, schön kristallisierendes Homologes des Pyrons auf, das 3-Methylpyron, dessen Bildung durch C-Alkylierung des Monomethyläthers und darauffolgendem Ringschlufs (analog dem Übergang des Methyläthers selbst in Pyron) zu erklären ist nach den Formeln:

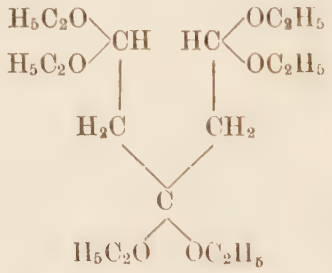


Die hauptsächlichsten Umwandlungsprodukte des Methyläther-kaliumsalzes seien in der folgenden Tabelle zusammengestellt:


HC—OK
H3COCH
HC
CH
C
O
Säure
C6H5COCl
HCOH
H3COCH
HC
CH
C
O
Jodmethyl
HCOOCC6H5
H3COCH
HC
CH
C
O
verd. Säure
HCOCH3
H3COCH
HC
CH
C
O
HCOOCC6H5
HOCH
HC
CH
C
O
C6H5COCl
HCOOCC6H5
H5C6COOCH
HC
CH
C
O

Es verdient Beachtung, dafs diejenigen Derivate des Bisoxymethylenacetons, die beide Hydroxyle abgesättigt enthalten, also das Dibenzoat, die Methylbenzoylverbindung und der Dimethyläther, farblos sind, während jene mit freiem Hydroxyl, der Monomethyläther und das Monobenzoat, gelbe Farbe zeigen. Der ersten Kategorie schliefst sich auch das farblose Pyron an, in dem die Hydroxyle sich gegenseitig unter Wasseraustritt abgesättigt haben.

Auch in alkoholischer, verdünnt salzsaurer Lösung wird der Pyronring, ähnlich den von Marckwald[1]) und Harries[2]) beobachteten Aufspaltungen des Furankerns geöffnet und zwar ganz erheblich leichter als der Furanring. Ich liefs nach dem schönen Verfahren zur Acetalisierung von Claisen[3]) Orthoameisenester und Alkohol mit wenig Salzsäure auf Pyron einwirken und erhielt an Stelle des erwarteten Pyronacetals das Hexaäthylacetal des Diformylacetons (Sdp. 279—82°) von der Formel:



Die Aufspaltung des Pyrons ist hier nicht etwa durch den Orthoameisenester bewirkt, sondern durch die verdünnte alkoholische Salzsäure. Denn läfst man auch nur mit dieser Pyron wenige Stunden stehen, so gibt eine Probe der Flüssigkeit, mit Eisenchlorid versetzt, äufserst intensive Blutrotfärbung.

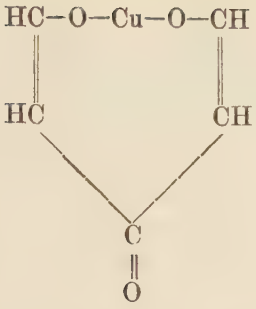
Das Hexaäthylacetal ist gegen Wasser ziemlich beständig, wird aber leicht von verdünnter Salzsäure hydrolysiert zum Bisoxymethylenaceton, das zunächst als schwer lösliches, prächtiges Kupfersalz isoliert wurde:

---

1) Ber. 20, 2813 [1887]; 21, 1398 [1888].

2) Ber. 31, 37 [1898].

3) Ber. 29, 1005, 2931 [1896]; 31, 1010 [1898]; E. Raben, Inaug.-Diss. Kiel [1902].



Zum Vergleich wurde auch das Dimethylpyron auf seine Beständigkeit gegen aufspaltende Reagentien studiert. Ich stellte mir Dimethylpyron nicht nach der bisher üblichen umständlichen Methode von Feist[1]) dar, sondern aus dem nach Collie erhaltenen Chlorhydrat durch Konzentrieren seiner mit Soda neutralisierten wäfsrigen Lösung. Dimethylpyron ist gegen Alkali wie Alkoholat bedeutend beständiger als Pyron, erst bei bedeutend längerer Einwirkung tritt Ringöffnung ein, durch alkoholische Salzsäure wird unter ähnlichen Bedingungen, wie beim Pyron, überhaupt keine Aufspaltung erzielt. Xanthon endlich verhält sich, wie ich mich überzeugte, gegen alle angeführten Reagentien ganz indifferent. Der Grund zu dieser gradweisen Abstufung der Reaktionsfähigkeit vom Pyron über das Dimethylpyron zum Xanthon dürfte einerseits in der Tatsache zu finden sein, dafs im allgemeinen Substituenten die Tendenz zur Bildung von Ringen sowie deren Festigkeit erhöhen, andererseits wohl darin, dafs in dem reaktionsfähigen Pyron beträchtliche Restaffinitäten frei sind, was beim Dimethylpyron oder gar beim Xanthon in bedeutend geringerem Mafse der Fall ist.

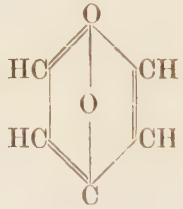
Ebenso leicht, wie sich der Pyronring öffnet, schliefst er sich auch wieder. Teilweise tritt dies schon beim Stehen ein; so verliert z. B. der Monomethyläther des Bisoxymethylenacetons, in ätherischer Lösung stehen gelassen, im Lauf von etwa zehn Tagen seine Eisenchloridreaktion. Momentan geht er in Pyron über, wenn man ihn zu destillieren versucht, wie überhaupt hohe Temperatur aus allen Aufspaltungsprodukten Pyron regneriert: das Monobenzoat einige Zeit im Schmelzen erhalten oder in Ligroïnlösung (Sdp. 105—40°) gekocht, liefert neben einer nennenswerten Menge Schmiere, Pyron und Benzoësäure. Die Benzoylmethylverbindung liefert beim Kochen mit Wasser

1) A. 257, 273 [1890].

oder einprozentiger Salzsäure Pyron und Benzoësäure, das Dibenzoat liefert beim Überhitzen Pyron, Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid. Eine Methode, um aus allen genannten Derivaten des Bisoxymethylenacetons Pyron quantitativ zu regenerieren, besteht darin, die Substanz in chlorwasserstoffsaurer, trockener, ätherischer Lösung stehen zu lassen, wobei sich das gebildete Pyron, wenn die Salzsäure nicht zu konzentriert war, in zentimeterlangen prächtigen Prismen des Chlorhydrates abscheidet, das der Formel $HCl.2C_5H_4O_2$ entspricht.

4. Konstitution des Pyronrings.

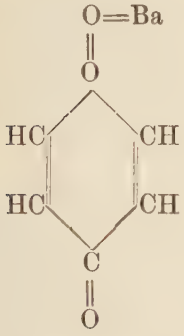
Die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten experimentellen Resultate geben uns von der Natur des Pyronsystems ein klares und einfaches Bild. Als diese Untersuchung schon im Gange war, erschien eine Arbeit J. N. Collies [1]): „Über die Acetylierung von Dimethylpyron und die Konstitution der Pyronkörper", in der dieser englische Forscher eine ganz eigentümliche Auffassung vertritt, zu der meine Versuchsergebnisse in scharfem Gegensatz stehen. Collie betrachtet das Pyron als benzolähnliches System, indem er eine gegenseitige Absättigung von Carbonyl- und Brückensauerstoff annimmt und hauptsächlich auf Grund noch nicht veröffentlichter physiko-chemischer Messungen folgende Formel aufstellt:



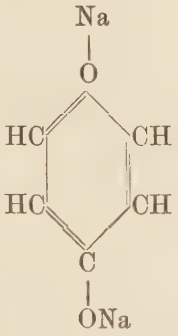
Collie deutet selbst an, dafs aus Pyron mit Natrium- oder Baryumhydroxyd Salze entstehen, die mit verdünnter Säure und Eisenchlorid beständige, tiefblutrote Färbungen geben. Diese Farbreaktion schreibt er auf Rechnung der hydrochinonähnlichen Konstitution der entstandenen Produkte, indem er bemerkt, dafs sich ein solches Verhalten vom Dialdehyd der Acetondicarbonsäure (Diformylaceton) kaum erwarten liefse. Hiermit setzt sich aber Collie in Widerspruch zu L. Claisens grundlegenden Untersuchungen über

1) Journ. Chem. Soc. 85, 971 [1904].

die Oxymethylenverbindungen,[1]) wo als ein Hauptkennzeichen für diese Körperklasse gerade die Rotfärbung mit Eisenchlorid aufgeführt wird. Collie nimmt an, dafs bei allen Umwandlungen von Pyron oder Dimethylpyron der benzolartige Charakter erhalten bleibe, z. B. in folgenden Verbindungen:

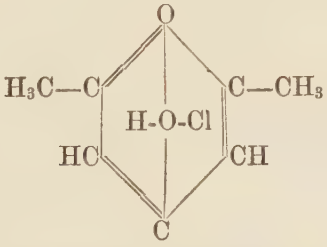


Baryumsalz aus Pyron

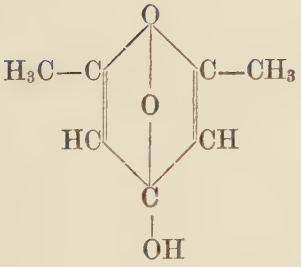


Natriumsalz

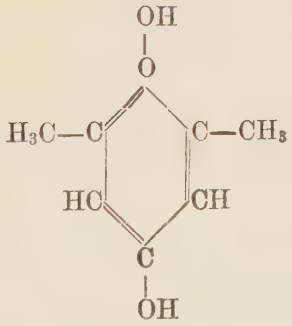
Produkt der Einwirk. von HCl auf das Natronsalz



Dimethylpyronchlorhydrat



oder



Diacetylaceton

1) A. 281, 314 [1894]; 297, 1 [1897].

Er findet ferner das Pyron benzolähnlich in seiner Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel, aber gerade diese Eigenschaft läfst keine superoxydartige Formulierung zu. Die Reaktionslosigkeit des Carbonyls steht auch nicht ohne Analogien da; so sind z. B. Zincke und Mühlhausen[1]) bei Versuchen, im Dibenzalaceton die C=O-Gruppe in $C<^{H}_{OH}$ oder $C<^{C_2H_5}_{OH}$ zu verwandeln, auf Schwierigkeiten gestofsen. Gegen einen benzolartig gesättigten Zustand spricht beim Pyron das Verhalten gegen Permanganat; in saurer wie in sodaalkalischer Lösung ist nämlich, wie ich mich überzeugt habe, Pyron unbeständig gegen das Reagens.

Die Pyronderivate nach der Formulierung Collies weisen zwei ungleichartige Hydroxyle auf. Bei der oben geschilderten Reaktion des Pyrons entstehen aber Verbindungen mit zwei gleichartigen Hydroxylen: die eine Hydroxylgruppe ist frei im Monomethyläther, die andere im Monobenzoat des Bisoxymethylenacetons. Beide gleichen einander hinsichtlich der Salzbildung und der typischen Eisenchloridreaktion der Oxymethylenverbindungen, beide reagieren sauer auf Lackmus-, nicht auf Congopapier. Die Äther werden so spielend leicht verseift, wie nur Oxymethylenäther[2]), deren gesteigerte Reaktionsfähigkeit sowie die der Oxymethylenhydride[3]) durch Claisens schöne Untersuchungen einwandsfrei bewiesen ist. Vollends versagt die Collie'sche Formulierung mit intaktem Sechsring beim Hexaäthylacetal des Diformylacetons.

Pyron wird als Anhydrid des Bisoxymethylenacetons befriedigend erklärt durch die Formel von Lieben und Haitinger, die auch durch J. W. Brühls[4]) spektrochemische Messungen bestätigt worden ist. Bei den geschilderten Umwandlungen hat sich der Anhydridsauerstoff als der reaktionsfähigste Ort im Pyron erwiesen. Die Übergänge von Pyron zu Derivaten des Bisoxymethylenacetons sind geradeso zu erklären, wie F. Feist[5]) in der schönen Arbeit über Dehydracetsäure die Umwandlung seines Dimethylpyrons in das Baryumsalz von Diacetylaceton formuliert hat.

---

1) Ber. 38, 755 [1905].
2) A. 281, 368 [1894]; 297, 5 [1897].
3) A. 281, 364.
4) Ber. 24, 2450 [1891].
5) A. 257, 253 [1890].

Experimenteller Teil.

I. Acetondioxalester.

1. Darstellung von Acetondioxalester.

Claisen hat bei seiner Synthese der Chelidonsäure eine genaue Vorschrift[1]) zur Gewinnung von Acetondioxalester gegeben. Er geht vom Natriumsalz des Acetondioxalesters aus, dessen Darstellung er schon früher[2]) beschrieben hatte, löst dieses unter Erwärmen über freier Flamme im beinahe Doppelten der Theorie an Oxalester und fügt dann die berechnete Menge Natriumäthylatlösung (1 Na: 10 Alkohol) zur heifsen Flüssigkeit, worauf unter heftigem Aufkochen die zweite Kondensation eintritt; er nimmt diese in Portionen von 5 g Natronsalz vor.

Da der Acetondioxalester in grofser Menge zur Pyrongewinnung dienen sollte, mufste ich vor allem seine Darstellung einfacher und ergiebiger zu gestalten suchen. Schon bei Verwendung von fein gepulvertem Natronsalz gelang es, Claisens Ausbeute etwas zu übertreffen, sodann konnte bei der zweiten Phase ein Molekulargewicht Oxalester gespart werden. Eine bedeutende Vereinfachung liegt in der Verwendung der nämlichen Äthylatlösung für beide Phasen der Kondensation, ferner in Vermeidung der Isolierung des Acetonmonoxalesternatronsalzes. Anfangs schien es nötig, den überschüssigen Alkohol nach der ersten Phase im Vakuum abzudestillieren, es stellte sich indessen weiterhin heraus, dafs seine Gegenwart die Reaktion nicht hinderte, sondern deren Heftigkeit im Gegenteil vorteilhaft mäfsigte,

1) Ber. 24, 111 [1891].
2) Ber. 20, 2188 [1887].

so dafs ich Portionen bis zu 160 g Oxalester und 29 g Aceton, also das etwa Fünfzehnfache der Claisen'schen, auf einmal verarbeiten konnte. Nach dieser zweiten Kondensation hat es sich sowohl zur Vollendung der Reaktion wie zum Abdestillieren des Alkohols als sehr zweckmäfsig erwiesen, im Ölbad noch einige Zeit zu erwärmen. Der so erhaltene Brei von Natronsalz ist auch leichter zu zerteilen und anzusäuern, als bei der Kondensation nach Claisen. Die allmähliche Steigerung der Ausbeute durch die angedeuteten Verbesserungen wird in der folgenden Tabelle veranschaulicht, daran schliefst sich die zusammenfassende Vorschrift zur Darstellung von Acetondioxalester, auf die sich der in der Tabelle aufgeführte „Durchschnitt" bezieht.

Verfahren	% Ausbeute berechnet für Aceton	% Ausbeute berechnet für Oxalester
Claisen[1].	64,3	43,01
Feingepulvertes Natronsalz	56,5	43,5
Sparung von Oxalester	64,4	58,6
Einheitsverfahren ohne Sparung, Abdampfen des Alkohols im Vakuum	71,2	54,6
Einheitsverfahren ohne Sparung, mit Alkohol . .	78,6	60,6
Einheitsverfahren, Sparung und Ölbad (Portion zu 20 g Aceton)	82,0	80
„Durchschnitt" von 5 grofsen Versuchen . . .	77,97	72,9

Vorschrift: Man löst 23 g Natrium in 253 g absolutem Alkohol auf unter Feuchtigkeitsausschlufs (wie bei allen folgenden Operationen) und teilt die Lösung in zwei Hälften. Zur ersten Hälfte läfst man unter Kühlung mit Eiswasser und Umschwenken in ziemlich kräftigem Strahl die Mischung von 29 g Aceton und 73 g Oxalester zufliefsen (beide Reagentien sind scharf getrocknet, der Oxalester durch Stehen über gebrannter Magnesia entsäuert); dann schwenkt man noch weiter um, bis die Flüssigkeit zum dicken Kristallbrei erstarrt, den man mit einem geeigneten Glasspatel zerteilt. Nunmehr gibt man sofort weitere 87 g Oxalester hinzu und erhitzt den Kolben mit aufgesetztem Luftkühler über freier, leuchtender Flamme unter Umschütteln. Wenn das Natriumsalz annähernd aufgelöst ist (mehr als erbsengrofse Stücke müssen noch rasch zerkleinert werden), wird die zweite Portion

1) Claisens Ausbeute bezieht sich im Gegensatz zu meinen folgenden Angaben nur auf die zweite Phase der Kondensation.

Athylat, welche mäfsig warm, nicht heifs sein soll, zugefügt: vorher noch ungelöste Anteile gehen nun leicht in der tiefbraunen Flüssigkeit in Lösung. Man schwenkt um und stellt den Kolben ganz offen in ein Ölbad von 110°, wo aus der allmählich erstarrenden Masse der Alkohol abdampft. Schon während die Masse noch halbflüssig ist, sorge man durch Umrühren mit einem starken, zweckmäfsig gebogenen Glasstab für gute Verteilung und Auflockerung der Masse, vor allem hindere man das Festbacken gröfserer Substanzmengen an den heifsen Wänden. Nach etwa einer halben Stunde nimmt man den Kolben aus dem Ölbad, verschliefst ihn mit einem Chlorcalciumrohr und läfst ihn mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen. Dann spült man die zerteilte Reaktionsmasse mit 730 g (dem Doppelten der Theorie) zehnprozentiger Salzsäure in eine geräumige Reibschale. Bei dieser Isolierung ist sehr darauf zu sehen, dafs sowohl im herausgespülten wie im noch im Kolben befindlichen flüssigen Anteil die Reaktion nie alkalisch wird, was sich sofort durch tiefbraune Färbungen der Lösung zu erkennen gibt. Das Verreiben der Reaktionsmasse mufs mit aufserordentlicher Sorgfalt geschehen, in dem Brei dürfen schliefslich keine erbsengrofsen Klumpen mehr vorhanden sein; nur dann ist der Ester frei von Natronsalz und Chlornatrium, was für die weitere Verarbeitung sehr wichtig[1]) ist. Der rohe Acetondioxalester wird abgesaugt und mit salzsäurehaltigem Wasser tüchtig nachgewaschen, die Ausbeute beträgt nach zahlreichen Versuchen im Durchschnitt 101 g, entsprechend 78% der für Aceton, 73% der für Oxalester berechneten Menge.

2. Das farblose Monoënol.

Der rohe Acetondioxalester besteht der Hauptsache nach aus Monoënol, jedoch ist ihm eine nach der Menge der verwendeten Salzsäure wie des Waschwassers wechselnde geringe Quantität Diënol beigemischt. Aus diesen wie anderen Gemengen der Isomeren ist das Monoënol rein erhältlich durch längeres inniges Verreiben mit starker Salzsäure. Das so gereinigte Produkt wird nicht mit Wasser gewaschen, sondern, wie es ist, kurz über Natronkalk getrocknet; es bildet parallel auslöschende Prismen vom scharfen Schmelzpunkt[2]) 104° (Claisens Rohprodukt schmilzt von 103—104°). Die feste

1) Vgl. S. 56.

2) Alle Schmelzpunktsbestimmungen geschahen durch Einführen des Röhrchens in das auf etwa 100° vorgewärmte Bad. Vgl. S. 44.

Substanz ist auch im reinsten Zustand nicht absolut farblos[1]), sondern ganz schwach gelbstichig, ihre Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln und in angesäuertem Wasser erscheinen nur in dünner Schicht farblos, in stärkerer deutlich gelbstichig. In 100 ccm ätherischer Lösung sind ungefähr 1,6 g Monoënol enthalten, bei Zimmertemperatur.

Im Gegensatz zum Diënol ruft das Monoënol auf Wolle wie auf gebeizter Wolle gar keine Färbung hervor. Über die in schwach mineralsaurer Flotte versuchten Ausfärbungen vgl. S. 46.

Über die Verwandlung des Monoënols in Chelidonester siehe dort S. 57.

3. Das gelbe Diënol.

Das bei der Synthese entstehende Dinatriumsalz gehört der Diënolform des Acetondioxalesters an und kann durch Anreiben des breiförmigen Reaktionsproduktes mit Alkohol und rasches Waschen mit Alkoholäther an der Saugpumpe isoliert werden. Bei der Natriumbestimmung dieses Rohprodukts gaben

0,5644 g Substanz: 0,2810 g Na_2SO_4.
$C_{11}H_{12}O_7Na_2$: Ber. Na 15,23 %
Gef. Na 16,11 %

Auch aus dem Monoënol entsteht das Diënolsalz und zwar durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit wäfsriger oder alkoholischer Natronlauge als tiefgelber, flockig kristallinischer Niederschlag; schon beim ersten Tropfen Alkali wird die Lösung tiefgelb und nimmt dann nicht mehr merklich an Farbe zu, ein Niederschlag entsteht erst, wenn etwa die Hälfte der für das Diënol berechneten Alkalimenge zugefügt ist. Das Natriumsalz liefert beim Befeuchten mit Alkohol und allmählichem Verreiben mit weniger als der berechneten Menge Mineralsäure das freie Diënol als ein intensiv zitronengelbes, kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 97,5—98°. Schöner kristallisiert erhält man den gelben Ester ausgehend von seinem Baryumsalz. Monoënol, gründlich aber möglichst rasch mit Barytwasser verrieben, verwandelt sich in ein ockergelbes Kristallpulver, dessen Baryumgehalt zwei Äquivalenten der Base entspricht:

0,5101 g Substanz gaben 0,3007 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{11}H_{12}O_7Ba$: Ba 34,92 %
Gef. Ba 34,70 %

---

1) Der Einfachheit halber wird hier das fast farblose Monoënol im Gegensatz zum gelben Diënol als „farblos“ bezeichnet.

Dieses Salz, in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, löst sich beim schwachen Anwärmen mit einem Überschufs von alkoholischer Esterlösung glatt auf; beim Stehen der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure kristallisiert zunächst reines Diënol (frei von Baryum) in zitronengelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 98° aus. Von dem Monoënol unterscheidet es sich aufser durch die Farbe durch die gröfsere Löslichkeit in Äther, von dem 100 ccm bei Zimmertemperatur 2,4 g gelöst enthalten. Die Lösungen des Diënols in indifferenten Lösungsmitteln wie auch in Wasser sind wesentlich tiefer gefärbt als die des Monoënols; die wäfsrige Lösung reagiert auf Lackmus ganz schwach sauer. Das unbeständige Ammoniumsalz des Diënols bildet sich, wie aus der Gewichtszunahme hervorgeht, wenn man rohen Acetondioxalester etwa einen Tag im Natronkalkexsiccator über konzentriertem Ammoniak stehen läfst:

0,6687 g Substanz absorbierten 0,0871 g NH_3.

Berechnet für 2 Moleküle NH_3: Gewichtszunahme 13,22 %

Gef. „ 13,03 %

Bei längerem Stehen tritt unter Gewichtsabnahme Zersetzung ein.

4. Umwandlung der desmotropen Formen.

a) Lösungsmittel.

In Gasolin, Benzol, Essigester, Äther löst sich das Monoënol mit ganz schwachem Gelbstich auf, in Alkohol mit deutlich hellgelber Farbe, Wasser löst zitronengelb. Die enolisierende Kraft des Wassers zeigt sich sehr deutlich, wenn man zu einer alkoholischen Esterlösung einen Tropfen Wasser fügt: die Farbe der Flüssigkeit vertieft sich augenblicklich ganz bedeutend. Lösungen von Acetondioxalester in destilliertem Wasser kann man auf ihren Substanzgehalt sehr gut kolorimetrisch prüfen. Eine nennenswerte Differenz in der Wasserlöslichkeit der beiden Isomeren wurde nicht gefunden, 1 l Wasser von Zimmertemperatur löst etwa 2 g Ester. Der Versuch wurde so ausgeführt, dafs einerseits ein Überschufs von Monoënol, andererseits ein solcher von Diënol mit 200 ccm destillierten Wassers etwa drei Stunden an der Maschine geschüttelt wurden. Der Gewichtsverlust an fester Substanz war in beiden Fällen gleich, die auf das gleiche Volumen verdünnten Filtrate wurden kolorimetrisch verglichen und gleich stark gefärbt befunden.

b) Temperatur.

Nächst dem Lösungsmittel ist die Temperatur von hervorragendem Einflufs auf die Gestaltung des Gleichgewichts zwischen den

Isomeren. Erwärmt man eine alkoholische oder wäfsrige Lösung des Esters im Wasserbad, so tritt sofort eine sehr bedeutende Vertiefung der Farbe ein; kühlt man dann wieder ab, so geht die Färbung annähernd auf den ursprünglichen Ton zurück, und dieses Wechselspiel läfst sich beliebig oft wiederholen. Nur hat man bei längerem Erwärmen in wäfsriger Lösung mit störenden Nebenerscheinungen der Verseifung zu rechnen, in alkoholischer mit der Bildung von Chelidonester. Beliebige Temperaturerhöhung genügt indes nicht, um das Gleichgewicht in der Lösung merklich zugunsten der gelben Form zu verschieben, die ätherische Lösung des Esters z. B., zum Sieden erhitzt, vertieft sich nur ganz unbedeutend. Beim Eingiefsen einer heifsen, tiefgelben Lösung des Diënols in sehr viel kaltes Wasser beobachtete ich wiederholt momentane und vollständige Auslöschung der Farbe; es gelang indes nicht, dafür sichere Bedingungen zu ermitteln.

Auch der feste Acetondioxalester läfst den Temperatureinflufs deutlich erkennen. Die farblose Modifikation beginnt im Schmelzpunktsröhrchen bei etwa 75° sich stark gelb zu färben, besonders, wenn sie von vornherein durch ein wenig Diënol verunreinigt ist. Dieses Verhalten führt naturgemäfs bei langsamem Anwärmen des Schmelzpunktapparats zu falschen Resultaten, weshalb die S. 41 angegebene Vorsichtsmafsregel zur Anwendung gebracht wurde. Da in Lösungen des Esters ein Gleichgewichtszustand herrscht, der besonders bei höheren Temperaturen dem Diënol günstig ist, so wird das Monoënol durch Umkristallieren z. B. aus Essigester oder Methylalkohol zum Teil in Diënol verwandelt, was sich auch durch Sinken des Schmelzpunkts zu erkennen gibt.

Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur weist nach mehrtägigem Aufbewahren, besonders unter Luftzutritt, das Monoënol eine Beimengung von Diënol auf; auch in dem Fall fällt der Schmelzpunkt um einige Grade.

Der starken Enolisierung der siedenden äthylalkoholischen Lösung des Acetondioxalesters dürfte es auch zuzuschreiben sein, dafs der Ester unter diesen Bedingungen spielend leicht Wasser abspaltet und in Chelidonester übergeht (vgl. S. 57).

c) Alkali und Säure.

Fügt man Alkali, auch nur in Spuren, zu einer Lösung von Monoënol, so wird diese momentan intensiv zitronengelb und tingierend. Der Grund für diese Erscheinung liegt in der vollständigen Enolisierung

des gelösten Esters, nicht etwa in der Bildung des Alkalisalzes, da nämlich weiterer Zusatz von Alkali keine Vertiefung mehr hervorzurufen vermag.

Umgekehrt werden die gewöhnlich hellzitronengelb gefärbten Esterlösungen durch Säure mehr oder weniger vollständig entfärbt. Die wäfsrige Lösung des Acetondioxalesters, im Reagensglas mit einer Spur Mineralsäure versetzt, wird total farblos, in dickerer Schicht bleibt allerdings eine schwach gelbstichige Färbung bestehen. Zur Entfärbung genügt eine aufserordentlich kleine, aber doch nicht beliebig geringe Säuremenge. Die alkoholische Lösung braucht mehr Säure und wird auch dann nicht so stark entfärbt wie die wäfsrige, noch weniger geschieht dies in ätherischer Lösung, selbst bei Verwendung von viel ätherischer Salzsäure. Mineralsäuren wirken naturgemäfs am stärksten ketisierend, schwächer wirkt Essigsäure oder Schwefelwasserstoff, wenn man ihn in heftigen Strom kurze Zeit durch die wäfsrige Lösung leitet; Kohlensäure entfärbt nicht. Die durch Schwefelwassersoff entfärbte Lösung wird beim Verreiben des Schwefelwasserstoffs — durch Luftdurchblasen oder schwaches Anwärmen — wieder gelb und kann dann von neuem entfärbt werden u. s. f. Die Essigsäure, als schwache Säure, ketisiert schwächer, als Wasser zu enolisieren vermag: fügt man nämlich etwas wäfsrige Essigsäure zu einer alkoholischen Esterlösung, so tritt nicht etwa Entfärbung ein, wie man erwarten könnte, sondern die Farbe der Flüssigkeit schlägt dank dem zugefügten Wasser in ein tieferes Zitrongelb um.

5. Färbeversuche.

Besonders charakteristisch unterscheiden sich die beiden Isomeren in ihrem Verhalten gegen tierische Faser. Im Gegensatz zum Monoënol besitzt nämlich der gelbe Ester vom Schmelzpunkt 98° ausgeprägte Farbstoffnatur. Um den störenden Einflufs der Verseifung gänzlich anszuschliefsen, habe ich die Färbeversuche in heifser Flotte, in die ich eine kochende alkoholische Esterlösung eintrug, in 5—10 Sekunden vollendet. In dieser Zeit nimmt Wolle eine intensive und bleibende, rein gelbe Färbung an, Seide eine schwach gelbe Farbe. Die Färbung auf Wolle ist spritecht.

a) 10 g ungebeizte Wolle werden in 750 ccm siedender Flotte versetzt mit 3 g Glaubersalz, dann 0,75 g Acetondioxalester (Rohprodukt vom Schmelzpunkt 103—4°) in heifser alkoholischer Lösung eingetragen; die Wolle wird 10 Sekunden im Bade umgezogen. Eine sehr hübsche, starke, rein gelbe Färbung wird so erzielt.

Ein Stück des gefärbten Zeuges mit destilliertem Wasser eine Minute gekocht, wird braungelb. Zieht man die Wolle $^1/_2$—1 Minute in der Flotte um, so entstehen tiefere Färbungen von schön gelbbraunem Ton, die wohl nicht mehr primärer Natur sind. Nach $^1/_2$stündigem Kochen bleibt nur eine sehr schwache gelblichbraune Mifsfärbung bestehen.

b) 10 g chromgebeizte Wolle werden ohne Glaubersalzzusatz in 750 ccm siedender Flotte mit 0,75 g Ester (in heifser alkoholischer Lösung zugegeben) 5 Sekunden gekocht. Die Färbung, die äufserst gierig aufzieht, ist von matt gelbbraunem Ton, sehr erheblich von der einfachen Wollfärbung verschieden. Eine Probe der Färbung, eine Minute mit Wasser gekocht, wurde rötlichbraun, bei $^1/_2$stündiger Dauer der Ausfärbung in siedender Flotte wurde eine schön gleichmäfsige, stark braune Färbung von frischem, glänzenden Ton erzielt.

Auch auf der menschlichen Haut ruft der Ester sehr beständige, gelbe Färbungen hervor.

Um auch das Monoënol auf seine färbenden Eigenschaften zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt.

c) 10 g Wolle wurden mit 750 ccm schwefelsäurehaltigen Wassers angekocht, dann 0,75 g Ester in siedender alkoholischer Lösung zugegeben; es wurde 10 Sekunden im Bade umgezogen, eine Färbung war nicht zu beobachten.

d) Der vorhergehende Versuch wurde so wiederholt, dafs nicht die Flotte, sondern die alkoholische Esterlösung vorher angesäuert wurde, das Resultat war in gleicher Weise negativ.

e) Versuch c wurde mit chromgebeizter Wolle wiederholt, es entstand auch in diesem Falle gar keine Färbung.

6. Verseifungsprodukte des Acetondioxalesters.

Über die wäfsrigen Verseifungsprodukte des Acetondioxalesters bzw. deren Beizenziehen vgl. Färbeversuche a und b.

Das reine Dinatriumsalz des Acetondioxalesters löst sich in viel Wasser mit zitronengelber Farbe rasch auf, und zwar unverändert, denn die frischbereitete Lösung, die stark alkalisch reagiert, läfst beim Ansäuern den Ester unter Entfärbung wieder fallen. Auch mit wenig Wasser läfst sich indes das Diënolsalz allmählich durch Verreiben in Lösung bringen. Die Flüssigkeit zeigt dann satte Orangefarbe und scharf neutrale Reaktion, wenn das Natronsalz nicht durch freies Alkali verunreinigt war. Diese Lösung liefert weder beim Ansäuern noch beim Ausäthern Acetondioxalester zurück, durch Kalk-

salze in essigsaurer Lösung wird erst nach etwa einhalbstündigem Stehen darin Oxalsäure nachweisbar, primär ist also in der orangefarbenen Lösung weder Acetondioxalester noch Oxalsäure enthalten. Vermutlich enthält sie, wie ich schon früher (S. 26) ausgeführt habe, das neutrale Salz der Acetondioxalsäure, entstanden durch Selbstverseifung des Diënolsalzes. Die orangefarbene Lösung zeigt eine sehr schöne Farbenreaktion, wie sie in der Fettreihe nur äufserst selten anzutreffen ist: Beim Versetzen mit einem Tropfen starker Alkalilauge wird die Flüssigkeit tief blaustichig, rot und tingierend. Fügt man tropfenweise mehr Alkali zu, so steigert sich die Tiefe der Farbe zusehends bis zu einem gewissen Punkt, wo durch mehr Alkali keine weitere Steigerung erzielt werden kann. Diese tiefrote Lösung, mit Mineralsäure angesäuert, schlägt in Hellorange um und läfst sich durch erneuten Alkalizusatz nicht annähernd mehr zur Ausgangsfarbe zurückbringen. Kohlensäure, in die tiefgefärbte alkalische Lösung eingeleitet, bewirkt nur Aufhellung zu Weinrot, diese weinrote Lösung wird durch Alkali wieder tiefrot. Mit tiefblutroter Farbe löst sich Acetondioxalester auch in wäfsriger Trimethylaminlösung auf, die Lösungen in Soda, Bicarbonat oder Morphin sind weinrot gefärbt. Ammoniak vermag die tiefe Färbung nicht hervorzurufen. Alle diese gefärbten Lösungen gaben bisher als fafsbares saueres Produkt nur Oxalsäure. Die Natron- und Bleisalze, deren Abscheidung versucht wurde, waren von zweifelhafter Einheitlichkeit und lieferten Resultate, die zwischen den für Oxalsäure und Acetondioxalsäure (vierbasisch) berechneten schwankten. Chelidonsäure wurde nie angetroffen, die tiefblutrote alkalische Lösung ist nur kurze Zeit beständig, alsbald verblafst sie unter Bildung von oxalsaurem Salz.

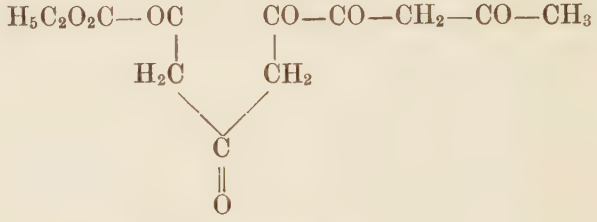
7. Homologe Ketonoxalester.

In der Absicht zum Äthylpyron zu gelangen, dessen Salzbildung der Untersuchung wert schien, wurde eine Reihe von Kondensationen ausgeführt, deren Zweck war, einen einseitig alkylierten 1,3,5-Triketonester darzustellen, der in das entsprechende Pyron übergeführt werden könnte. Keiner der eingeschlagenen Wege führte indes zu dem gewünschten Ziel.

Der erste Versuch galt der Kondensation von Acetonoxalester mit Propionester, wodurch Oxalylpropionylaceton entstehen sollte. Ich probierte zunächst, die alkoholische Suspension des Acetonoxalesternatriums analog wie beim Acetondioxalester durch Erhitzen mit Propionester zu lösen und dann durch Äthylatlösung

und Erwärmung unter verschiedenen Bedingungen die Kondensation zu bewirken. Als dieses Verfahren kein befriedigendes Resultat gab, verwendete ich trockenes Natronsalz des Acetonmonoxalesters, schliefslich versuchte ich mittels zwei Molekülen Natriumdraht in ätherischer Suspension zu kondensieren, jedoch ohne den gewünschten Erfolg.

Bei den Versuchen mit Äthylat wurden immer nur ganz geringe Mengen eines gelben Körpers erhalten, der, wie die Analyse und ein Versuch unter Weglassung des Propionesters ergab, durch Kondensation zweier Moleküle Acetonoxalester unter Alkoholaustritt entsteht und, analog dem Acetondioxalester, wohl folgendermafsen zu formulieren ist:



Bis-acetonoxalester

Beim Ansäuern des Reaktionsprodukts schied er sich in intensiv gelben Flocken ab, die bei etwa 131° schmolzen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol, worin sich die Substanz in der Hitze sehr leicht, in der Kälte mäfsig löst, war der Schmelzpunkt auf 134—36° gestiegen, wo er konstant blieb. Zur Analyse wurde das Rohprodukt einmal aus Essigester umkristallisiert, woraus es sich beim Abkühlen in weichen, seidenglänzenden, langgestreckten gelben Spiefsen abscheidet; da die erste Analyse nur einen unscharfen Wert gab, wurde das Präparat zu Bestimmung II noch einmal aus Benzol umkristallisiert:

I. 0,1218 g Substanz gaben 0,2359 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.
II. 0,1357 „ „ „ 0,2648 „ „ „ 0,0640 „ „

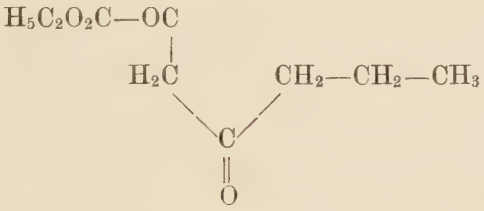
Berechnet für $C_{12}H_{14}O_7$: C 53,33 %; H 5,22 %
Gefunden I. C 52,82 %; H 5,36 %
„ II. C 53,22 %; H 5,28 %

In Äther ist die Substanz sehr schwer löslich, mäfsig in Eisessig, in Chloroform schon in der Kälte spielend. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische, stark gelb tingierende Lösung eine tiefbraunrote Färbung, mit wäfsrigem Kupferacetat eine flockige braune Fällung; die Substanz selbst, auf feuchtes blaues Lackmuspapier gelegt, hinterläfst an den Berührungsstellen rote Flecken, reagiert also sauer.

Die Kondensation von Acetonoxalester mit Propionester hätte zu einem α-Äthylpyron führen sollen, auf dem zweiten Weg, nämlich der Darstellung eines Äthylacetondioxalesters, wäre man zu einem β-Äthylpyron gekommen. Ein Versuch, Acetonmonoxalesternatriumsalz durch Kochen mit Jodäthyl in ätherischer Suspension zu alkylieren, um darauffolgende Oxalesterkondensation vorzunehmen, scheiterte; ebenso ein Versuch, Acetondioxalester unter Zusatz je eines Moleküls Natriumäthylat und Jodäthyl in kochender alkoholischer Lösung zu äthylieren. Bessere Erfolge wurden erzielt, als Methylpropylketon und Oxalester in Reaktion gebracht wurden.

Läfst man ein Gemenge von je 1 Mol. Methylpropylketon und Oxalester in dünnem Strahl zur gekühlten Lösung von 1 Atom Natrium im zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols zufliefsen, so färbt sich die Flüssigkeit gelbrot und scheidet auf Zusatz von wäfsriger Kupferacetatlösung ein grasgrünes Kupfersalz ab. Dieses gibt, abgesaugt, mit Äther überschichtet und mit verdünnter Schwefelsäure angeschüttelt, den

Pentanonoxalester,



der nach dem Verdampfen des Äthers bei 124° unter 15 mm Druck konstant übergeht; die Ausbeute beträgt etwas mehr als 60 % der theoretisch berechneten Menge. Der Pentanonoxalester ist ein hellgelbes Öl, mischbar mit Gasolin, wasserdampfflüchtig mit frischem, etwas an Acetessigester erinnerndem Ketongeruch, auf Lackmus reagiert er sauer.

0,1085 g Substanz gaben 0,2299 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O_4$: C 58,02 % H 7,60 %

Gefunden: C 57,79 % H 7,88 %

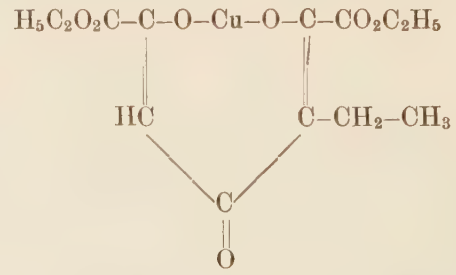
Sein Kupfersalz ist in auffallendem Lichte grasgrün, im durchfallenden wassergrün; der Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt unscharf bei 138°, schon von 100° ab beginnt die Substanz sich im Schmelzpunktsrohr zu bräunen; nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroïn (Sdp. 105—40°), worin es sich in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer löst, oder aus einer Mischung von drei Teilen

Gasolin und einem Teil Benzol liegt der Schmelzpunkt bei 141°, die Bräunung beginnt indes schon bei 110°. In Essigester, Alkohol, Benzol und Aceton ist das Salz schon in der Kälte spielend löslich, aus der Lösung in letzterem Solvens wird es durch Wasser in vierseitigen, oft sehr zugespitzten Prismen gefällt.

0,2684 g Substanz gaben 0,0516 g CuO,
Berechnet für $(C_9H_{13}O_4)_2Cu$: Cu 14,47 %
Gefunden: Cu 14,40 %

Die Einführung des zweiten Oxalesterrests in das Methylpropylketon gelingt in genau derselben Weise wie beim Aceton; die oben genannte rotgelbe Lösung des Pentanonoxalesternatronsalzes wird sofort weiter mit je 1 Molekül Oxalester und Äthylatlösung versetzt und eine halbe Stunde am Wasserbad unter Rückfluſs gekocht, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrot färbt. Ein offenes Adampfen des Alkohols im Ölbade, wie es beim Acetondioxalester geschieht, hat sich hier nicht bewährt. Die rote Lösung wird nach dem Erkalten mit viel überschüssiger Kupferacetatlösung versetzt, worauf sich das hellrötlichbraune

Kupfersalz des Pentanondioxalesters



vollkommen rein in einer Ausbeute von etwa 65 % abscheidet. Da das Salz in Chloroform, Alkohol, Essigester wie in Aceton nur äuſserst schwer löslich ist und überhaupt kein Mittel, es umzukristallisieren, zu finden war, so analysierte ich das Rohprodukt von zwei verschiedenen Darstellungen.

I. 0,3775 g Substanz gaben 0,0852 g CuO.
II. 0,5420 g „ „ 0,1214 g CuO.
Berechnet für $C_{13}H_{16}O_7Cu$: Cu 18,28 %
Gefunden: I. Cu 18,03 %
II. Cu 17,90 %

Das Kupfersalz zeigt eine eigentümliche Reaktion: Mit kaltem Eisessig übergossen liefert es momentan eine tiefgrüne Lösung, aus der sich im Lauf weniger Minuten ein anderes braunes Kupfersalz abscheidet, das nun selbst durch Kochen mit Eisessig nicht mehr in Lösung gebracht werden kann.

Eine Aufklärung dieses merkwürdigen Vorgangs bietet das Verhalten des ursprünglichen Kupfersalzes gegen Mineralsäuren. Während es verdünnte Mineralsäuren in ein anderes, hellgelbes, kupferärmeres Salz verwandeln, wird durch starke Säure ein gelber Körper in Freiheit gesetzt, der nicht etwa den gewünschten Pentanondioxalester vorstellt, sondern ein Produkt, das aus diesem durch Abspaltung eines Moleküls Alkohols entstanden zu denken ist und wohl als

Lakton der Pentanondioxalestersäure

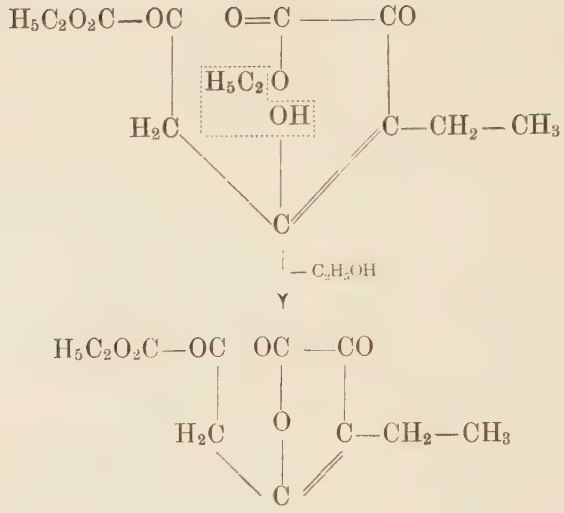
anzusprechen ist. Diese Substanz nun bildet ein Kupfersalz, das selbst durch siedenden Eisessig nicht gelöst wird. Die durch Mineralsäure in Freiheit gesetzte gelbe Verbindung schmilzt in rohem Zustand von 115—16°, einmal aus Benzol umkristallisiert, zeigt sie den Schmelzpunkt 118°, spurenweises Sintern tritt allerdings schon ab 110° ein; öfteres Umkristallisieren drückt eher den Schmelzpunkt etwas herunter, einmal geschmolzene Kristalle schmelzen das zweitemal etwa 10° niedriger. Die Substanz ist in Essigester, Chloroform und Aceton schon in der Kälte spielend löslich, auch in Äther und Alkohol sehr leicht. Benzol löst in der Hitze spielend, in der Kälte mäfsig, heifses Ligroïn (105—40°) löst leicht, kaltes sehr schwer. Die Chloroformlösung der Substanz läfst diese auf Zusatz von Gasolin in gelblichweifsen Flocken fallen, die aus äufserst feinen, langgestreckten Prismen bestehen. Die Lösungen der Substanz sind goldgelb, die wäfsrige Lösung, die recht beträchtliche Substanzmengen enthält, reagiert sauer, mit verdünnten Alkalien liefert die Substanz intensiv gelb gefärbte Lösungen, die beim Ansäuern keine Ausscheidung geben. Analysiert wurde ein aus Benzol umkristallisiertes Präparat:

0,1789 g Substanz gaben 0,3606 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6$: C 55,00 % H 5,04 %

Gefunden: C 54,97 % H 5,14 %

Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung der Substanz sprechen dafür, dafs hier ein Laktonester vorliegt, der aus dem freien Pentanondioxalester wohl so entstanden ist, dafs dank dem Einflufs des Alkyls die sekundäre Oxalylgruppe mit einem Enolhydroxyl in γ-Stellung unter Alkoholaustritt ein Lakton gebildet hat:



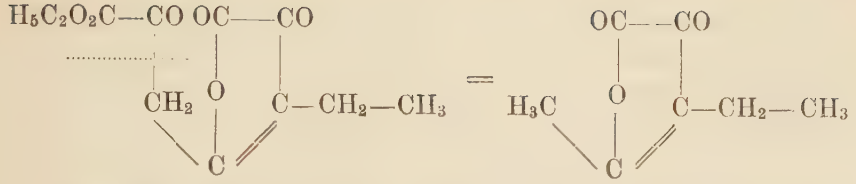
Da durch diese spielend leichte Laktonbildung die Hoffnung auf Isolierung des freien Pentanondioxalesters stark gesunken war, und da ferner von diesem Lakton ein Pyronringschluſs nicht erwartet werden konnte, so versuchte ich, das Kupfersalz — in einem Fall auch das Natriumsalz selbst —, denen beiden zweifellos der richtige Ester zugrunde liegt, in ein Pyronderivat überzuführen mit Hilfe der Methoden, die sich beim Acetondioxalester bewährt haben.

a) Konzentrierte Schwefelsäure. Das Kupfersalz wurde mit konzentrierter Schwefelsäure digeriert und nach mehrstündigem Stehen Wasser zugegeben. Die eintretende Fällung, durch Ausäthern von etwas hellgelbem Kupfersalz getrennt, erwies sich als Laktonester vom Schmelzpunkt 118°.

b) Kochen mit konzentrierter Salzsäure. Während der Laktonester, drei Stunden mit konzentrierter Salzsäure gekocht, als kristallisiertes Reaktionsprodukt nur Oxalsäure lieferte, erhielt ich unter denselben Bedingungen aus dem Kupfersalz eine andere Verbindung sauren Charakters, in der vielleicht ein

Lakton der Pentanonoxalsäure

vorliegt, das sich aus dem hier als Zwischenprodukt sicher anzunehmenden Laktonester vom Schmelzpunkt 118° durch Abspaltung der freien Oxalylgruppe ableiten läfst:



Die konzentriert salzsaure Lösung wurde vor der Verarbeitung mit Tierkohle aufgekocht und ausgeäthert. Äther wie wäfsrige Flüssigkeit lieferten denselben Körper vom unscharfen Schmelzpunkt 66—73°, in der wäfsrigen Lösung war aufserdem Oxalsäure enthalten. In Alkohol, Essigester und Benzol ist er spielend löslich; hieraus wird er durch Gasolin in kurzen Prismen gefällt. Seine Eisessiglösung ist durch Wasser fällbar; aus hochsiedendem Ligroïn, worin er in der Kälte sehr schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, kann er umkristallisiert werden, ebenso aus Wasser, das heifs spielend, kalt aber auch ziemlich leicht löst. Schmelzpunktkonstant ist die Substanz bei 77°, sie beginnt indes immer schon einige Grade vorher etwas zu sintern. Ihre Farbe ist rein weifs, mit Sodalösung braust sie auf. Ein aus Wasser, dann aus Ligroïn umkristallisiertes Produkt gab folgende Analysenwerte, die annähernd auf das Lakton der Pentanonoxalsäure stimmen:

0,0844 g Substanz gaben 0,1828 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_9O_3$: C 59,57 % H 6,45 %

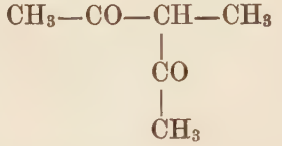
Gefunden: C 59,07 % H 6,31 %

c) Die bei der Kondensation von Methylpropylketon mit 2 Molekülen Oxalester entstehende tiefrote Flüssigkeit wurde sorgfältig mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert und diese alkoholische Lösung zur etwaigen Überführung in den Chelidonester auf dem Wasserbad mehrere Stunden unter Rückfluſs gekocht. Es war nur Oxalester und Pentanonoxalester zu fassen; ebenso negativ verlief der Versuch, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die siedende alkoholische Lösung des Dioxalesters den Ringschluſs zu bewirken.

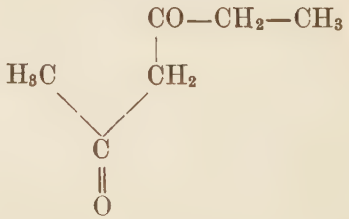
Beim Pentanondioxalester besteht somit, wie gezeigt worden ist, eine grofse Tendenz zur Laktonbildung und zur Abspaltung von Oxalresten, so daſs der Ringschluſs zur Äthylchelidonsäure von mir nicht erreicht worden ist.

Infolgedessen beschritt ich einen dritten Weg, um dem gewünschten Ziele näher zu kommen, und zwar stellt dieser die Umkehrung des ersten dar: Es war anzunehmen, daſs man vom 2,4-

Diketohexan durch Kondensation mit Oxalester zum Oxalylpropionylaceton gelangen könnte, das ich aus Acetonoxalester und Propionester vergeblich darzustellen versucht hatte. Das Oxalylpropionylaceton sollte über die Äthylkomansäure zum α-Äthylpyron führen. Das 2,4-Diketohexan ist von Claisen[1]) durch Kondensation von Methyläthylketon mit Essigester mittels Natriumdraht erhalten worden. Claisen gibt indes keine Ausbeute und keine genauen Versuchsbedingungen an, auch ist es von vornherein durchaus nicht sicher, ob die Acetylgruppe nicht teilweise oder ganz in das Methylen eingetreten ist, so dafs ein Diacetyläthan vorläge:



Um die Konstitution des von Claisen erhaltenen Diketohexans exakt zu beweisen, habe ich versucht, es aus Aceton und Propionester zu erhalten. Obwohl unter verschiedenen Bedingungen Natrium, Natriumamid und Natriumäthylat angewendet wurden, blieben die Ausbeuten an so erhaltenem Diketohexan leider ganz gering. Immerhin gab die Vergleichung der bei 191°[2]) schmelzenden Kupfersalze der nach den beiden Methoden dargestellten Diketone, dafs es sich um identische Verbindungen handelt: das aus Methyläthylketon und Essigester nach Claisen entstehende Produkt ist also sicher normales 2,4-Diketohexan von der Formel:



Zur Darstellung dieser Verbindung hat es sich als zweckmäfsig erwiesen, die Temperatur der ätherischen Flüssigkeit während der Kondensation immer zwischen 25° und 35° zu halten; als Kon-

1) Ber. 22, 1014 [1889].

2) Claisen gibt 197° an, ich fand in beiden Fällen den scharfen Schmelzpunkt 191°.

densationsmittel habe ich Natriumdraht angewandt — ob ein oder zwei Atome ist für die Ausbeute ziemlich belanglos —, die Verwendung von Natriumamid ist zu widerraten. Vor allem ist das hohe Ansteigen der Temperatur durch gute Kühlung hintanzuhalten, da sonst zu viel Acetessigester gebildet wird. Unter den angegebenen Bedingungen habe ich aus 36 g Methyläthylketon 41 g Rohdestillat (Sdp. 145—66°) erhalten, entsprechend etwa 65 Prozent der theoretisch berechneten Ausbeute. Durch nochmalige Fraktionierung erhält man eine ziemlich reine Hauptfraktion (Sdp. 152—62°), Vor- und Nachläufe können in kleinen Portionen mit Soda ausgeschüttelt werden, wodurch das hierin lösliche Diketon von beigemengtem Acetessigester getrennt wird.

Die Kondensation von Diketohexan mit Oxalester wurde unter den verschiedensten Bedingungen versucht: mit Äthylatlösung, mit alkoholfreiem Äthylat nach Brühl, wobei das Diketon teils in Substanz, teils als feingepulvertes Natronsalz in Verwendung kam. Immer trat heftige Reaktion ein, nie aber war das entstandene Produkt einheitlich.

Verreibt man den Reaktionsbrei mit Kupferacetatlösung, so sieht man deutlich, dafs neben dem graublauen Kupfersalz des unveränderten Diketons auch sehr beträchtliche Mengen eines gelbbraunen Salzes ausfallen. Das letztere läfst sich durch fraktioniertes Lösen in warmem Essigester von leichter löslichen Beimengungen trennen, aber der so gereinigte Rückstand gab keinen brauchbaren Analysenwert (29,37 % Kupfer, während für das Dikupfersalz des Diketohexanoxalesters 23,1 % Cu berechnet sind).

Auch direktes Ansäuern und Ausäthern des Reaktionsproduktes lieferte nur Gemische, in denen allerdings ein Körper von beträchtlicher Kristallisationskraft enthalten war, aber ohne dafs sich die Möglichkeit einer ergiebigen Isolierung geboten hätte. Durch wiederholtes Extrahieren des Ätherrückstandes mit warmem Gasolin, durch darauffolgendes Lösen in Äther und Fällen mit Gasolin gelang es, eine in farblosen Nädelchen kristallisierende Säure vom Schmelzpunkt 148—51° zu fassen, in der vielleicht die Diketohexanoxalsäure, allerdings stark verunreinigt, vorliegt:

0,1072 g Substanz gaben 0,2062 g CO_2 und 0,0459 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_5$: C 51,61 % H 4,79 %

Gefunden: C 52,46 % H 5,43 %

Immerhin scheint dieser letzte Weg bei weiterer Ausarbeitung noch die meiste Aussicht zur Erreichung eines äthylierten Pyrons zu bieten.

II. Chelidonsäure und Derivate.

1. Darstellung von Chelidonsäure.

Die Überführung des Acetondioxalesters in Chelidonsäure geschah nach dem etwas abgeänderten Verfahren von Claisen durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure. Während Claisen mehrmals mit konzentrierter Salzsäure zur Trockene dampft und den dann hinterbleibenden Rückstand umkristallisiert, wurde von uns der scharf abgepreſste feuchte Ester — seine Trocknung führt zu Verlusten durch Verseifung — mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht konzentrierter Salzsäure unter Rückfluſs gekocht, bis eine herausgenommene Probe nur mehr Kristalle vom Schmelzpunkt 262° lieferte,[1]) was nach etwa drei Stunden der Fall war. Beimengung von Estersäure erniedrigt den Schmelzpunkt, Gehalt an Natronsalz erhöht ihn. Man kühlt dann die Lösung stark ab, filtriert von der reichlichen Kristallisation, dampft die Mutterlauge ein bis zu beginnender Ausscheidung in der Hitze, filtriert wieder und dampft dann zur Trockene. Nur dieser Rückstand bedarf zur Reinigung der Umkristallisation aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle. Die vereinigten Portionen von Chelidonsäure werden zur Befreiung von anhaftender Salzsäure und Wasser zuerst an einem warmen Ort auf Fliefspapier ausgebreitet liegen gelassen, dann zur Vertreibung des Kristallwassers 2—3 Stunden bei 160—180° getrocknet. Die Ausbeute an wasserfreier Chelidonsäure, ausgehend von 826 g Acetondioxalester beträgt 550 g, entsprechend 92,6 Prozent der theoretisch berechneten Menge.

Die Chelidonsäure bildet ein sehr schwer lösliches übersaures Natronsalz, das dem synthetischen Rohprodukt immer dann beigemengt ist, wenn der verwendete Acetondioxalester nicht frei von Natronsalz oder Chlornatrium war. Für die weitere Verarbeitung (auf Pyron) wirkt dies äufserst störend, da die Chelidonsäure dadurch erst höher und auch dann nur unvollständig schmilzt, auch die Ausbeute an Pyron wird beeinträchtigt, da das übersaure Salz sich beim Erhitzen verhält wie Chelidonsäure + neutrales Chelidonat, das letztere aber

---

1) Übereinstimmend mit Claisen fand ich stets diesen Schmelzpunkt der Chelidonsäure, der kristallwasserhaltigen wie der entwässerten. Die abweichende Beobachtung von Lerch (220°) (Ann. 57, 279 [1846]) kann ich ebensowenig bestätigen wie seine Schmelzpunktsangabe 182—84° der Chelidonestersäure (Monh. f. Chem. 5, 371 [1884]). Diese schmilzt bei 223°, wie auch Haitinger und Lieben für ein aus natürlicher Chelidonsäure bereitetes Präparat verzeichnen (Monh. f. Chem. 5, 343 [1884]).

bei der Temperatur dieser Destillation ganz beständig ist. Versetzt man Chelidonsäurelösung mit einer Spur verdünnter Chlornatriumlösung, so bildet sich alsbald eine reichliche Kristallisation leichter, verfilzter Nadeln, die in kaltem Wasser äufserst schwer, in heifsem ziemlich leicht löslich sind und folgende Zusammensetzung aufwiesen:

0,2375 g Substanz gaben 0,0241 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_7O_{12}Na$: Na 5,91 %

Gefunden: Na 5,75 %

Durch Umkristallisieren aus starker Salzsäure nimmt der Natrongehalt des Salzes etwas ab. Diese Fällung ist zum Nachweis von Chelidonsäure verwendbar.

2. Chelidonsäurediäthylester, Darstellung aus Acetondioxalester.

Noch einfacher als Chelidonsäure selbst ist ihr Diäthylester aus Acetondioxalester zu erhalten. Claisen empfiehlt hiefür die siedende alkoholische Lösung des Acetondioxalesters mit Salzsäuregas zu sättigen, gibt jedoch bereits an, es scheine schon bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung für sich zum Teil Umwandlung in Chelidonester stattzufinden, wenigstens erhielt er eine rote, wohl aus letzterem bestehende, sirupöse Mutterlauge. Es haben meine Versuche nun ergeben, dafs nach $^1/_4$stündigem Kochen mit der zum Lösen in der Hitze erforderlichen Menge absoluten Alkohols keine Spur von Acetondioxalester mehr vorhanden ist; beim Abkühlen der Lösung kristallisiert Chelidonester teils in reinem Zustande aus, teils wird er aus dem eingeengten Filtrat durch Eiswasser gefällt. Dies ist die beste Methode zur Gewinnung des Esters. Längeres Kochen sowie Verwendung von mehr Alkohol ist für die Ausbeute zuweilen schädlich. Auch in anderen Fällen begünstigt Wärme die Bildung von Chelidonester aus Acetondioxalester; so wurde beim vorsichtigen Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen in Xylollösung Wasserabspaltung beobachtet. Als bei einem Versuch Acetondioxalester unter 20 mm Druck im Ölbad erhitzt wurde, sublimierte bei 260° Ölbadtemperatur etwas Chelidonester.

Bei den bisher besprochenen Bildungsweisen des Chelidonesters war immer erhöhte Temperatur in Anwendung gekommen, also liegen Reaktionen des Acetondioxalesterdiënols vor. Auch die Monoënolform geht indes in Chelidonester über, wenn man sie in konzentrierter Schwefelsäure auflöst und nach kurzem Stehen mit Wasser fällt. Beim längeren Stehenlassen der konzentriert schwefelsauren Lösung bildet sich Chelidonestersäure und Chelidonsäure.

Zur Beschreibung des Chelidonesters, der im Vakuum unzersetzt destillierbar ist, sei nur mit Rücksicht auf die einander widersprechenden Literaturangaben [in Wasser unlöslich nach Haitinger und Lieben[1]), leicht löslich nach Lerch[2])] angeführt, dafs er sich in etwa 66 Teilen fast siedenden Wassers unter beginnender Verseifung löst, weit schwerer in kaltem.

3. Reaktionen der Carboxylgruppen im Chelidonester.

a) Theoretisches.

Es bot Interesse zu untersuchen, ob die typischen Pyronreaktionen auch der Chelidonsäure oder besser ihren Estern zukommen. Ich erhielt, wohl eine Folge der acidificierenden Wirkung der Carboxyle, keine Salze mit Säuren, speziell Pikrinsäure und Oxalsäure, hingegen einige Additionsprodukte mit Quecksilberchlorid und Chlorcalcium, die übrigens schon von Wasser leicht zerlegt werden und keine Merkmale zeigen, die für ein Pyronderivat charakteristisch sind.

Chelidonester addiert auch Natrium- und Kaliumalkoholat. Um ein Analogon zu den entsprechenden Reaktionsprodukten des Pyrons zu erhalten, liefs ich nur ein Molekulargewicht, z. B. von Natriumäthylat einwirken; das Verhalten des Additionsproduktes, welches im Gegensatz zum Monomethylätherkaliumsalz des Bisoxymethylenacetons nicht durch Äther fällbar ist, scheint darauf hinzudeuten, dafs das Alkoholat sich nicht an der Stelle des Brückensauerstoffs, sondern an eine Estergruppe anlagert. Es würde sich somit hier um Verbindungen handeln, wie sie Claisen[3]) bekanntlich schon vor langer Zeit aus organischen Säureestern dargestellt hat.

Äthylester und Kaliummethylat liefern ein Produkt, das beim Zersetzen neben Estersäure ein Estergemisch entstehen läfst; das Additionsprodukt zerfällt höchst wahrscheinlich zum Teil in Kaliumäthylat und Chelidonsäuremethyläthylester. Die Alkoholatadditionsprodukte gehen auch, da sie hygroskopisch sind, spielend leicht in chelidonestersaure Salze über. Auf der nämlichen Ursache — der Anlagerung von Alkali an die Estergruppe — scheint mir auch die überraschende momentane Verseifbarkeit des Chelidonesters durch wäfsrige Alkalien zu beruhen. Ich habe beobachtet, dafs die Ester

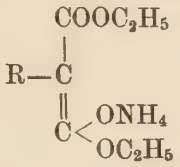
1) Monh. f. Chem. 5, 342 [1884].

2) Monh. f. Chem. 5, 370 [1884].

3) Ber. 20, 649, Fufsnote [1887]; vgl. auch Claisen und Lowmann, Ber. 20, 651 [1887].

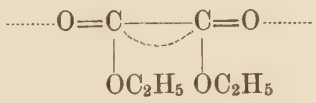
schon von verdünnter Sodalösung in der Kälte rasch durch Verseifung gelöst werden.

Die Chelidonester finden wir auch ausgezeichnet durch eine so leichte Amidbildung, wie sie sonst wohl nur bei Oxalester beobachtet worden ist. Die Ester setzen sich mit Ammoniak gar nicht in trockener ätherischer Lösung um, in wäfsriger oder alkoholischer aber fast momentan unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Die von E. Fischer und A. Dilthey[1]) für die Amidbildung des Malonesters und seiner Monosubstitutionsprodukte gegebene Erklärung — sie nimmt, woran kurz erinnert sei, folgendes Zwischenprodukt an:



— läfst sich für das Verhalten des Chelidonesters ebensowenig heranziehen wie für die Bildung von Oxamid.

Man wird aber auch in diesen Fällen analog den beobachteten Additionen von Alkali, bzw. Natriumäthylat eine Anlagerung an die Estergruppe annehmen müssen. Für diese Reaktionsfähigkeit des Chelidonesters und seine Analogie mit Oxalester bietet die Thiele'sche Theorie der konjugierten Doppelbindungen eine sehr gute Erklärung Es mag genügen, hier die Formel des Oxalesters in der Schreibweise nach Thiele anzuführen:



b) Addition von Salzen.

Mit Chlorcalcium verbindet sich Chelidonester in verschiedenen Verhältnissen, konstante Resultate konnte ich nicht erzielen. Unter sehr verschiedenen Bedingungen wurden Versuche angesetzt; so liefs ich die heifse Esterlösung versetzt mit überschüssiger heifser Chlorcalciumlösung stehen zur Kristallisation, dann wiederholte ich den Versuch, indem ich den Ester direkt in einem Überschufs von alkoholischem Chlorcalcium auflöste; auch viel Esterlösung mit wenig

1) Ber. 35, 844 [1902].

Chlorcalcium wurde kristallisieren gelassen, ebenso endlich monomolekulare Mengen beider Reagentien, in möglichst wenig heifsem Alkohol gelöst. Jedesmal erstarrte die Flüssigkeit zu kugeligen Aggregaten weifser, hygroskopischer, verästelter Prismen, die sich beim Schmelzpunkt der Chelidonsäure unter Bräunung zersetzten. Der Calciumgehalt wechselte bei den vier Versuchen willkürlich und betrug bzw. 8,6 %, 9,28 %, 9,99 %, 7,49 %. Nur für die ersten beiden Werte läfst sich eine brauchbare Formel finden, nämlich 4 Chelidonester + 3 Chlorcalcium, entsprechend 9,28 % Ca, und 3 Chelidonester + 2 Chlorcalcium, entsprechend 8,52 % Ca; im allgemeinen entstehen jedenfalls Gemische von Additionsprodukten.

Mit Quecksilberchlorid und Chelidonester wurden zwei Additionsprodukte erhalten. Sublimat in Äther gibt mit einem grofsen Überschufs von Chelidonsäurediäthylester (2 g auf 0,2 g Sublimat) in demselben Lösungsmittel zwar keine Ausscheidung, man kann aber mit Petroläther ein in luftbeständigen farblosen Prismen kristallisierendes Doppelsalz ausfällen, dessen Quecksilbergehalt der Zusammensetzung $HgCl_2$ + 2 Ester entspricht:

0,3720 g Substanz gaben 0,1178 g HgCl.

Berechnet für $(C_{11}H_{12}O_6)_2HgCl_2$: Hg 26,66 %

Gefunden: Hg 26,90 %

Bei geringerem Überschufs an Ester ($1^1/_2$ Mol.-Gewicht) kristallisierte aus der warmen ätherischen Lösung ein Additionsprodukt von anderer Zusammensetzung (3 $HgCl_2$ + 4 Chelidonester) in langen, wasserhellen, dünnen Prismen.

0,2381 g Substanz gaben 0,0953 g HgCl.

Berechnet für $(C_{11}H_{12}O_6)_4 . 3\,HgCl_2$: Hg 33,87 %

Gefunden: Hg 34,00 %

c) Addition von Alkoholat.

Versetzt man eine alkoholische Chelidonesterlösung mit 1 Molekül Natriumäthylatlösung unter strengstem Feuchtigkeitsausschlufs, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, durch Äther wird daraus nichts, durch Gasolin blafsgelbe kristallinische Flocken gefällt, die durch Waschen mit Gasolin und Dekantieren gereinigt werden, dann nach einer Stunde vakuumkonstant sind und in ihrem Natrongehalt der Zusammensetzung 1 Chelidonester + 1 Natriumäthylat entsprechen:

0,1629 g Substanz gaben 0,0395 g Na_2SO_4.

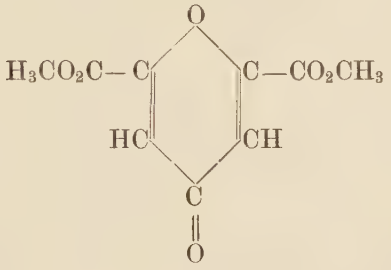
Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6 . C_2H_5ONa$: Na 7,48 %

Gefunden: Na 7,86 %

Diese Natriumäthylatverbindung ist sehr hygroskopisch und geht leicht über in chelidonestersaures Natron. Beim Zersetzen eines frischen Präparates mit verdünnter Schwefelsäure wurde vorwiegend unveränderter Ester isoliert, daneben gegen 30 % Estersäure.

Auch Kaliummethylat addiert sich an den Ester; das alkoholische Reaktionsgemisch gibt mit Äther eine zitronengelbe bis scharlachrote Fällung, die jedoch keine konstante Zusammensetzung aufweist. Mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie beim Ansäuern und Ausäthern ein ganz unscharf ab 80° schmelzendes Estergemenge. Die ätherische Mutterlauge, welche zur Fällung gedient hat, enthält geringe Mengen einer alkalifreien neutralen Verbindung vom Schmelzpunkt 112°. Da ich in ihr den Methyläthylester oder den Dimethylester der Chelidonsäure vermutete, so stellte ich den

Dimethylester der Chelidonsäure



zum Vergleich dar. Chelidonsäure wurde in einer mäfsigen Menge Methylalkohol suspendiert und in die kochende Flüssigkeit unter Wasserausschlufs Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Beim starken Abkühlen kristallisiert in weichen, glänzenden, langen Prismen der Dimethylester der Chelidonsäure aus, die Mutterlauge wird mit Sodalösung abgestumpft und mit Eiswasser gefällt. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Der Ester ist mäfsig löslich in Äther und in Holzgeist in der Kälte, leicht in diesem bei Siedetemperatur, spielend in Chloroform. Zur Analyse wurde er aus Methylalkohol umkristallisiert, das Präparat zeigt den Schmelzpunkt 122,5° (ist also nicht identisch mit dem oben genannten Körper vom Schmelzpunkt 112°).

0,1075 g Substanz gaben 0,2011 g CO_2 und 0,0375 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_6$: C 50,93 % H 3,80 %

Gefunden: C 51,02 % H 3,90 %

Für den anderen Körper (Schmelzpunkt 112°) ist also wohl die Auffassung als Methyläthylester anzunehmen.

d) Amidbildung.

Chelidonester, obwohl gegen sauere Verseifung leidlich beständig, ist gegen wäfsriges wie alkoholisches Alkali äufserst empfindlich; durch Sodalösung wird er sehr rasch unter Verseifung gelöst, mit einem Molekül alkoholischer Kalilauge läfst er sich glatt und momentan in estersaures Salz verwandeln. Morphin wird, wie ich mich überzeugt habe, von Chelidonester in alkoholischer Lösung nicht addiert, aus einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen kristallisierten über Schwefelsäure allmählich wieder die einzelnen Komponenten aus. Mit Ammoniak reagiert er in ätherischer Lösung nicht, hingegen augenblicklich unter Wärmeentwicklung in alkoholischer oder wäfsriger Lösung unter Bildung des Diamids der Chelidonsäure, das Haitinger und Lieben[1]) sowie Lerch[2]) schon in Händen hatten, ohne es zu analysieren. Es ist ein weifses, nicht schmelzbares Pulver, äufserst spärlich löslich in Alkohol, Äther oder Chloroform. Aus sehr viel siedendem Wasser kristallisiert es in mikroskopischen Nädelchen. Durch Alkali wird es verseift.

0,1116 g Substanz gaben 0,1883 g CO_2 und 0,3374 g H_2O
0,0620 g „ „ 8,9 ccm N (18°, 718 mm).

Berechnet für $C_7H_6O_4N_2$: C 46,11 % H 3,32 % N 15,42 %
Gefunden: C 46,02 % H 3,38 % N 15,65 %

Auch Chelidonestersäure reagiert sehr leicht mit Ammoniak und gibt einen pulvrigen Niederschlag von Monoamidammonsalz.

III. Pyron und Derivate.

1. Pyron, Darstellung und Beschreibung.

Über die Gewinnung von Acetondioxalester und seine Verwandlung in Chelidonsäure wurde bereits S. 40 bzw. 56 berichtet.

Die trockene Destillation der bei 170° entwässerten Chelidonsäure nimmt man am besten unter Zusatz etwa der doppelten Gewichtsmenge Kupferpulver vor zum Zweck besserer Wärmeleitung (Ölbad 280—90°); diese Mafsregel erst ermöglicht die Destillation grofser Portionen (bis zu 150 g) ohne nennenswerten Verlust durch Verkohlung, aufserdem verhindert sie die Bildung gröfserer Mengen

1) Monh. f. Chem. 5, 342 [1884].
2) Monh. f. Chem. 5, 371 [1884].

von Komansäure, die sonst immer eintritt. Sollte vollends die Chelidonsäure etwas Natronsalz enthalten und infolgedessen unschmelzbar sein, so ist eine halbwegs ergiebige Destillation ohne Kupferpulver ausgeschlossen. Die Ausbeute an Rohpyron beträgt 75 % der für die angewandte Chelidonsäure berechneten Menge. Zur Reinigung des stets etwas sauer reagierenden Destillates wird es zweckmäfsig in unverdünntem Zustand mit etwas gebrannter Magnesia bis zur neutralen Reaktion digeriert. Dann dekantiert man von dem Magnesiaschlamm und destilliert das Pyron am besten im Vakuum. Wenn viel Magnesia zur Verwendung gekommen ist, erhält man auch aus dem etwas getrockneten Rückstand noch eine kleine Pyronmenge durch Destillation. Nach Abtrennung eines wäfsrigen Vorlaufes geht die vollständig reine Hauptmenge unter 13 mm Druck konstant bei 97° über (Quecksilber i. Dampf). In der Vorlage erstarrt sie dann rasch zu fächerförmigen Aggregaten langer, farbloser Prismen, deren Schmelzpunkt ich, übereinstimmend mit den Angaben der Literatur, bei 32,5° fand.

Pyron ist so ziemlich leicht zugänglich geworden; die für die Ausgangsmaterialien, Aceton bzw. Oxalester, berechneten Pyronausbeuten werden zu 33,6 % bzw. 29,6 % erreicht. Diese Ziffern gelten für Rohpyron, die Ausbeute an gereinigtem Produkt ist gewöhnlich etwa 2 % geringer.

Im Vakuum ist Pyron schon bei Zimmertemperatur recht flüchtig — 0,4136 g Substanz verloren im Vakuum über H_2SO_4 und Natronkalk 0,1960 g in 48 Stunden —, unter gewöhnlichem Druck erst bei höherer Temperatur. Mit Wasserdampf destilliert es nicht, an der Luft zerfliefsen die Kristalle. In Äther, Chloroform, Eisessig löst sich Pyron spielend, auch in Benzol leicht, in Petroläther in der Kälte schwer, leichter in der Wärme, in Schwefelkohlenstoff kalt sehr schwer, bei Siedetemperatur mäfsig leicht. Aus den letzten beiden Solventien läfst es sich umkristallisieren. Aus wäfsriger Lösung kann man Pyron mit Ammoniumsulfat, nicht mit Chlorcalcium aussalzen. Gegen Permanganat ist es sowohl in saurer wie in sodaalkalischer Lösung unbeständig.

2. Salze mit Säuren.

a) Chlorhydrat.

Pyron gibt mit überschüssiger ätherischer Salzsäure einen aus weifsen Prismen bestehenden Niederschlag, der nach zwei Stunden langem Aufbewahren über Schwefelsäure analysiert wurde.

0,6527 g Substanz gaben 0,7044 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_4O_2 . HCl$: Cl 26,76 %

Gefunden: Cl 26,68 %

Das Salz schmilzt unscharf bei 139°; es ist in Wasser spielend löslich und zerfliefst an der Luft; aus Alkohol, worin es namentlich in der Hitze sehr leicht löslich ist, läfst es sich umkristallisieren. In starker ätherischer Chlorwasserstoffsäure ist es etwas löslich, aus dieser Lösung wird es durch Äther in Büscheln feiner langer Kristallnadeln wieder gefällt.

Das Chlorhydrat gibt in konzentrierter wäfsriger Lösung mit Goldchlorid und Pikrinsäure reichliche kristallinische Niederschläge, von Platinchlorid wird es nicht gefällt.

Ein anderes Chlorhydrat, dessen Chlorgehalt der Formel 2 Pyron + HCl sehr nahe kam, wurde aus Aufspaltungsprodukten des Pyrons erhalten durch Stehenlassen in ätherischer, verdünnt salzsaurer Lösung, wobei es sich in farblosen, hygroskopischen centimeterlangen Prismen abscheidet. Vgl. S. 86. Im Vakuum gibt es Pyron ab und nähert sich in der Zusammensetzung dem normalen Chlorhydrat.

b) Oxalate.

In ätherischer Lösung wird beim Versetzen von Pyron mit der für die Bildung des sekundären Oxalates berechneten Menge das primäre Salz gefällt:

0,1858 g Substanz gaben 0,0566 g CaO.

Berechnet für $C_2H_2O_4 . C_5H_4O_2$: Oxalsäure 48,38 %

Gefunden: Oxalsäure 48,86 %

Das saure Oxalat bildet luftbeständige, langgestreckte blättrige Tafeln vom Schmelzpunkt 136,5°. Es ist in Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol ziemlich, in heifsem sehr leicht; beim Erkalten kristallisiert es wieder aus.

Ein anderes Salz entsteht in wäfsriger Lösung; ich erhielt es beim Auflösen von Oxalsäure sowohl mit zwei Molekülen wie mit drei Molekülen Pyron in warmem Wasser. In kurzen, derben, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 139° kristallisiert beim Erkalten eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2H_2O_4 . 3C_5H_4O_2$.

0,1404 g; 0,0384 g; 0,0644 g erforderten zur Neutralisation 7,35; 2,0; 3,25 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Berechnet für $C_2H_2O_4 . 3C_5H_4O_2$: Oxalsäure 23,81 %

Gefunden: Oxalsäure 23,56; 23,44; 22,71

c) Chloraurate.

Mit ätherischer Goldchloridchlorwasserstoffsäure liefert Pyron Salze von verschiedener Zusammsetzung; sie hinterblieben beim Verdunsten der Ätherlösungen in wohlkristallisiertem Zustand und wurden für die Analyse mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Bei Anwendung von überschüssigem Pyron (ca. 5 Molekülen) entsprach die Verbindung, welche längliche, unscharf endigende Täfelchen vom Schmelzpunkt 116,5° bildete, der Formel $AuCl_4H.3C_5H_4O_2$.

0,1637 g Substanz lieferten 0,0519 g Au.

Berechnet für $AuCl_4H.3C_5H_4O_2$: Au 31,40 %

Gefunden: Au 31,70 %

Hingegen erhielt ich aus ungefähr äquimolekularen Mengen der Komponenten ein Golddoppelsalz von der Zusammensetzung $AuCl_4H.2C_5H_4O_2$, glänzende Kristallschuppen, die bei derselben Temperatur wie das erstere Salz schmelzen.

0,0297 g Substanz gaben 0,0111 g Au.

Berechnet für $AuCl_4H.2C_5H_4O_2$: Au 37,06 %

Gefunden: Au 37,37 %

d) Pikrat.

Pyron wird aus der ätherischen Lösung durch Pikrinsäure gefällt. Das Salz läfst sich aus heifsem Wasser wie Alkohol ohne Zersetzung umkristallisieren; es ist in beiden Lösungsmitteln in der Wärme sehr leicht, kalt beträchtlich schwerer löslich und bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 129°.

0,1039 g Substanz gaben 12,6 ccm N (18,5°, 723 mm).

Berechnet für $C_{11}H_7O_9N_3$: N 12,95 %

Gefunden: N 13,26 %

3. Additionsprodukte mit Salzen.

a) Pyronchlorcalcium.

Mit einem Überschufs einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Chlorcalcium gibt Pyron einen zum Nachweis besonders geeigneten Niederschlag von langen, oft verästelten Prismen; sie sind bei langsamer Kristallisation, wenn man zum Beispiel die alkoholische Lösung bis zur spurenweisen Trübung mit Äther versetzt und dann stehen läfst, gut ausgebildet, domatisch abgeschrägt. Im Exsiccator

ändert das Salz sein Gewicht nicht, an der Luft zieht es Feuchtigkeit an.

0,3313 g Substanz gaben 0,1498 g $CaSO_4$.
0,1190 g Substanz gaben 0,1732 g CO_2 und 0,0315 g H_2O.

Berechnet für $(C_5H_4O_2)_2 . CaCl_2$: Ca 13,24 % C 39,60 % H 2,93 %
Gefunden: Ca 13,32 % C 39,70 % H 2,94 %

Die Verbindung ist löslich in 9,1 Teilen kalten und in 7,5 Teilen siedenden Alkohols, woraus sie gut umkristallisiert werden kann, und ungefähr in 1 Teil Wasser; während das trockene Additionsprodukt an Äther nichts abgibt läfst sich aus seiner konzentrierten wäfsrigen Lösung Pyron ausäthern. Es ist aber davon abzuraten, nach den Angaben von Peratoner und Strazzeri[1]) Pyron aus wäfsriger Lösung dadurch in den Äther zu bringen, dafs man sie mit Chlorcalcium in einen Brei verwandelt; derselbe hält nämlich Pyron hartnäckig zurück.

Auch mit entwässertem Kupfersulfat darf eine ätherische Lösung von Pyron nicht getrocknet werden.

Einer wasserfreien ätherischen Lösung entzieht entwässertes Kupfersulfat nur Spuren von Pyron, einer wasserhaltigen aber beträchtliche Mengen.

b) Pyronquecksilberchlorid.

Mit ätherischer oder wäfsriger Quecksilberchloridlösung erzeugt Pyron eine schneeweifse kristallinische Fällung dünner, länglicher Tafeln, die bei 190° unscharf schmelzen und die Zusammensetzung $C_5H_4O_2 . HgCl_2$ aufweisen. Auch bei Anwendung von überschüssigem Pyron entspricht die Verbindung dieser Formel, die Mutterlauge enthält dann keine Spur Quecksilber. In Alkohol ist die Substanz leicht löslich.

0,5741 g Substanz gaben 0,3664 g HgCl.
Berechnet für $C_5H_4O_2 . HgC_2$: Hg 54,54 %
Gefunden: Hg 54,22 %

c) Pyronsilbernitrat.

Mit etwa bei 40° gesättigten Lösungen von Silbernitrat in Alkohol und konzentrierter alkoholischer Pyronlösung erhielt ich unter den verschiedensten Bedingungen Kristallisationen, deren Zusammen-

1) Gazz. chim. ital. 21, I, 300 [1891].

setzung nach Analysen verschiedener Präparate keinem einfachen Verhältnis der Komponenten, sondern am ehesten der Formel: 4 Pyron + 7 Silbernitrat entsprach:

0,1360 g, 0,3386 g, 0,1721 g Substanz gaben
0,0869 g, 0,2127 g, 0,1097 g AgCl.

Berechnet für $(C_5H_4O_2)_4 . (AgNO_3)_7$: Ag 48,00 %
Gefunden: Ag 48,10, 47,39, 47,98 %

Das Additionsprodukt bildet oblonge Täfelchen, die um 162° unter Zersetzung schmelzen; es ist in Wasser und in heifsem Alkohol sehr leicht löslich.

Die beschriebenen Verbindungen von Pyron mit Salzen geben schon bei 100° Pyron ab. Bei zwei Versuchen in wäfsriger Lösung ein Additionsprodukt von Chlornatrium bzw. Chlorbaryum mit Pyron herzustellen, wurde das angewandte Pyron unverändert zurückgewonnen.

4. 3-Methylpyron.

Der Monomethyläther des Bisoxymethylenacetons, in Form seines Kaliumsalzes methyliert, gibt, wie in einem späteren Abschnitt gezeigt wird, sehr verschiedenartige Reaktionsprodukte; unter diesen begegnet uns auch ein Methylhomologes des Pyrons. Verarbeitet man das genannte Alkylierungsgemisch mit Hilfe der Vakuumfraktionierung, so erhält man das Methylpyron durch allmähliche Kristallisation in der Kältemischung aus dem unter 11—12 mm Druck bei 108—13° übergehenden Anteil. Es bildet lange, vierseitige Prismen, die im Gegensatz zu Pyron an der Luft nicht zerfliefsen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Ligroïn (Siedepunkt 105—40°) schmelzen sie scharf bei 66,5—67,2°.

0,1121 g Substanz gaben 0,2679 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_6O_2$: C 65,45 % H 5,45 %
Gefunden: C 65,18 % H 5,54 %

Methylpyron löst sich spielend in Wasser und Alkohol, auch in siedendem Äther, nur mäfsig leicht in kaltem Äther, sehr schwer in kaltem Ligroïn, ziemlich leicht in warmem. Die alkoholische Lösung gibt zum Unterschied von Pyron mit Chlorcalcium keinen Niederschlag, durch Äther wird aber ein Additionsprodukt gefällt. Mit Hilfe dieser

Reaktionsfähigkeit gegenüber Chlorcalcium lassen sich die Pyrone aus dem oben genannten Alkylierungsgemisch abscheiden (vgl. S. 75). Aus der konzentrierten wäfsrigen Lösung scheidet sich Methylpyron beim Versetzen mit Natronlauge ölig aus, um beim Umschütteln rasch mit gelber Farbe in Lösung zu gehen.

Die ätherische Lösung von Methylpyron gibt kristallinische Fällungen mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Einige Chlorhydratfällungen zeigten nicht konstanten, abnorm niedrigen Chlorwasserstoffgehalt, das salzsaure Salz des Methylpyrons ist in starker ätherischer Salzsäure merklich leichter löslich als das des Pyrons und wird aus dieser Lösung durch viel Äther in kristallinischen Flocken gefällt.

5. Dimethylpyron.

a) Verbesserte Darstellung.[1])

Seit der alten Vorschrift von Feist,[2]) nach welcher Dehydracetsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Einschlufsrohr in Dimethylpyron übergeführt wird, worauf dann ein langwieriges Ausäthern der alkalischen Lösung folgt, ist kein besseres Verfahren zur Gewinnung dieser Substanz veröffentlicht worden. Bedeutend leichter läfst sie sich aus ihrem von Collie[3]) entdeckten Chlorhydrat darstellen. Man kocht Dehydracetsäure mit etwa dem dreifachen Gewicht konzentrierter Salzsäure eine Stunde unter Rückflufs; da Dehydracetsäure mit Salzsäuredampf flüchtig ist, mufs ein etwa im Kühler auftretendes Sublimat in die Flüssigkeit zurückgestofsen werden. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbad fast ganz zur Trockene gedampft, dann wird in wenig Wasser aufgenommen, mit fester Soda neutralisiert und konzentriert, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Dimethylpyronkristalle bilden. Vorher schon am Rand der Schale auftretende Kristalle müssen zeitweise in die Flüssigkeit hineingestofsen werden, da sonst Verluste durch Sublimation entstehen. Die erste, sehr reichliche Kristallisation ist reines Dimethylpyron vom Schmelzpunkt 132°. Eine zweite und dritte, durch allmähliches, vorsichtiges Ein-

1) Vgl. auch Hantzsch, Ber. 38, 2144 [1905].
2) Ann. 257, 273 [1890].
3) Journ. Chem. Soc. 59, 617 [1893].

dunsten erhalten, ist durch Kochsalz verunreinigt, das durch Umkristallisieren aus Essigester beseitigt wird. Die Ausbeute ist sehr zufriedenstellend.

b) Verhalten gegen Natriumäthylat.

Eine absolut alkoholische Lösung von Dimethylpyron, versetzt mit einer solchen von 1 Molekül Natriumäthylat zeigte weder Farbänderung noch Erwärmung oder Fällung. Erst nach mehreren Stunden scheiden sich radial vereinigte Nadelbüscheln ab, die nach weiteren zwei Tagen die Flüssigkeit ganz erfüllen. Die angesäuerte Lösung der Kristalle liefert nur Diacetylaceton und zeigt intensiv rote Eisenchloridreaktion. Eine blauviolette Färbung mit diesem Reagens, wie sie Collie[1]) beschreibt, konnte ich nicht beobachten.

c) Verhalten gegen Kaliummethylat und Jodmethyl.

6,2 g Kalium (1 Atom) werden in Methylalkohol gelöst und zugegeben zu 20 g Dimethylpyron (1 Molekül), ebenfalls in methylalkoholischer Lösung. Beim Zusammengiefsen der Flüssigkeiten tritt weder wesentliche Farbänderung, noch Erwärmung ein, das Gemisch wird mit 25 g Jodmethyl (1 Molekül) über Nacht stehen gelassen. Die neutral gewordene Lösung wird mit sehr viel trockenem Äther gefällt, das Filtrat vom Jodkalium liefert 19,4 g Dimethylpyron unverändert zurück.

d) Verhalten gegen Alkali und Benzoylchlorid.

In 77 g zehnprozentiger Natronlauge (12 Moleküle) wurden in der Kälte unter Schütteln 2 g (1 Molekül) Dimethylpyron aufgelöst, die ganz schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit eine halbe Stunde stehen gelassen, und dann bei 0° im Lauf von etwa zwei Stunden 10,1 g Benzoylchlorid (4 Moleküle) unter fortwährendem Schütteln eingetragen. Anfangs schienen sich geringe Mengen eines flockigen Körpers zu bilden, allmählich war aber eine nicht sehr erhebliche Menge brauner Schmiere das einzige sichtbare Resultat des Versuchs. Aus dem alkalischen Filtrat wurden 7,8 g Benzoësäure isoliert, also fast die ganze, 4 Molekülen Benzoylchlorid entsprechende Menge (8 g).

---

1) Journ. Chem. Soc. 77, 970 [1900].

e) Verhalten gegen alkoholische Salzsäure und Orthoameisenester.

5 g Dimethylpyron (1 Molekül), 17,7 g Äthylorthoformiat (3 Moleküle) und 15 g absoluter Alkohol (9 Moloküle) wurden mit drei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dreitägigem Stehen war die Reaktion der Mischung neutral, der Alkohol und die Hauptmenge des Orthoameisenesters wurden abdestilliert, der Rückstand erstarrte alsbald zu einem kompakten Kuchen von Dimethylpyron, das fast in der ganzen Menge unverändert wiedergewonnen wurde.

6. Xanthon.

a) Verhalten gegen Alkoholat.

Kaliummethylat und Xanthon wurden vereinigt in methylalkoholischer Lösung, wobei eine leichte Gelbfärbung durch die Flüssigkeit ging. Nach mehreren Stunden kristallisierte unverändertes Xanthon heraus, der Rest wurde aus der Mutterlauge unverändert wiedergewonnen.

Xanthon, mit Natriumäthylatlösung einige Minuten gekocht, geht in Lösung und kristallisiert beim Erkalten rein und unverändert wieder aus (Schmelzpunkt 173°).

b) Verhalten gegen Alkali und Benzoylchlorid.

2 g Xanthon (1 Molekül) und 50 g zehnprozentige Natronlauge (12 Moleküle) wurden mit 200 ccm Aceton so gut als möglich in Mischung und Lösung gebracht, dann bei 0° langsam 6 g Benzoylchlorid (4 Moleküle) zugegeben, ohne dafs irgend eine feste Ausscheidung beobachtet worden wäre. Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert, der zur Befreiung von Aceton wiederholt mit sehr viel Wasser gewaschene Äther lieferte 1,7 g Xanthon unverändert zurück.

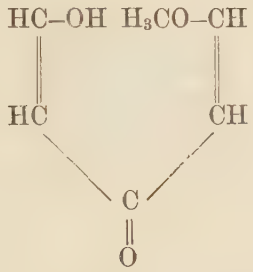
c) Verhalten gegen alkoholische Salzsäure und Orthoameisenester.

5 g Xanthon (1 Molekül) wurden versetzt mit 7 g Alkohol (6 Moleküle) und 7,6 g Äthylorthoformiat (2 Moleküle). Da keine Lösung, auch beim Erwärmen nicht, erzielt werden konnte, so wurden nochmals 6 g Alkohol zugesetzt und dann drei Tropfen konzentrierter Salzsäure. Nach mehrtägigem Stehen war keine Reaktion eingetreten, 4,7 g Xanthon wurden unverändert zurückgewonnen.

IV. Derivate des Bisoxymethylenacetons.

A) Aufspaltung des Pyrons zu Derivaten des Bis-oxymethylen-acetons.

1. Bildung des Monomethyläthers durch Kaliummethylat.



Versetzt man eine konzentrierte methylalkoholische Lösung (1 : 1) von Pyron unter Feuchtigkeitsausschluſs mit 1 Atomgewicht Kalium in Methylalkohol, der zur Trocknung über entwässertem Kupfersulfat destilliert ist, so tritt starke Erwärmung und Gelbfärbung auf. Beim Stehenlassen in der Kälte kristallisiert aus dieser Lösung nichts, dagegen scheidet sich auf Zusatz von trockenem Äther eine zitronengelbe ölige Fällung aus, die in wenigen Augenblicken zu durchsichtigen, kurzprismatischen, öfters gut ausgebildeten Kristallen erstarrt. Besonders wenn man von der allerersten Fällung abgiefst, erkennt man, daſs die Fällung absolut farblos ist; die beobachtete Gelbfärbung der zuerst abgeschiedenen Anteile ist wohl einer Verunreinigung durch Feuchtigkeitsanziehung zuzuschreiben. Zur Analyse diente ein mit Äther wiederholt durch Dekantieren gewaschenes und über Schwefelsäure getrocknetes Produkt.

0,2110 g Substanz gaben 0,1114 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_7O_3K$: K 23,56 %

Gefunden: K 23,71 %

Die wäfsrige Lösung dieses Kaliumsalzes gibt mit Silbernitrat einen weifsen, sich alsbald schwarz färbenden Niederschlag, mit Merkurisalz eine weifse, mit Merkuronitrat eine schwarze Fällung. Zink- und Bleisalze geben einen gelben Niederschlag, Baryumsalzlösung fällt nicht.

Wäfsrige Mineralsäure oder berechnete Menge ätherischer Chlorwasserstoffsäure machen aus dem Kaliumsalz den Monomethyläther des Bisoxymethylenacetons frei, ein gelbes Öl von sauerer Reaktion, das mit Eisenchlorid eine sehr intensive Rotfärbung erzeugt und leicht wieder Pyron zurückbildet. Da der Äther auch durch Abkühlen mit einer Kältenmischung nicht kristallisiert erhalten werden konnte, so analysierte ich ihn in Form seines Kupfersalzes, das aus der alkoholischen oder wäfsrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Kupferacetat gefällt wird. 2 g Pyron, mit Kaliummethylatlösung (1 Molekül) und dann mit Überschufs von wäfsrigem Kupferacetat versetzt, lieferten 2,65 g Kupfersalz. Dasselbe Salz erhält man auch aus der ätherischen Lösung des Monomethyläthers mit gefälltem Kupferhydroxyd, das mit Hilfe von Alkohol-Äther entwässert worden war; dem Kupferschlamme entzieht man das Salz durch Extrahieren mit Chloroform.

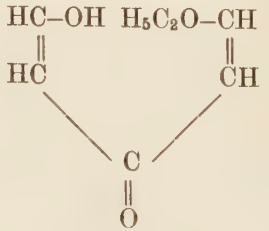
Analysenrein liegt das Salz vor, wenn man es aus Essigester umkristallisiert hat, worin es sich in der Wärme reichlich, in der Kälte schwer löst; es bildet dann flache, an einem Ende abgeschrägte Prismen, im auffallenden Lichte graugrün und sammetglänzend, im durchfallenden bläulichgrün. Der Schmelzpunkt liegt bei 157—58°.

In Wasser und Alkohol ist das Kupfersalz fast gar nicht löslich, in Aceton selbst beim Kochen schwer, dagegen in Chloroform sehr leicht löslich.

I. 0,1875 g Substanz gaben 0,0463 g CuO.
II. 0,1480 g Substanz gaben 0,0369 g CuO.

Berechnet für $(C_6H_7O_3)_2Cu$: Cu 19,87 %
Gefunden: I. Cu 19,73 %
II. Cu 19,91 %

Der Monoäthyläther des Bisoxymethylenacetons



entsteht in Form seines Natriumsalzes in analoger Weise, wenn man Natriumäthylatlösung mit absolut alkoholischer Pyronlösung zusammen-

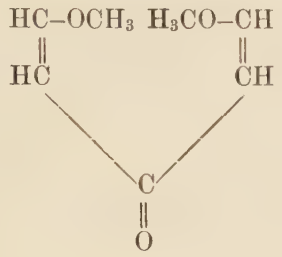
bringt. Das Salz fällt auf Zusatz von Äther sofort in kristallinischen Flocken aus, exsiccatortrocken besteht es aus mikroskopischen Prismen mit einseitig stark ausgebildeten Pyramidenflächen.

0,4608 g Substanz gaben 0,1968 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_9O_3Na$: Na 14,04 %

Gefunden: Na 13,85 %

2. **Bildung des Dimethyläthers durch Kaliummethylat und Jodmethyl.**



Das aus Pyron und Kaliummethylat gebildete Salz wurde unter möglichst milden Bedingungen der Methylierung mit Jodmethyl unterworfen, teils in gekühlter alkoholischer Lösung, teils in ätherischer Suspension. Diese Versuche waren der von mir zuerst vertretenen Auffassung entsprungen, wonach die Anlagerung von Alkoholat am Pyroncarbonyl stattgefunden hätte, und sie sollten zum Dimethylacetal des Pyrons führen, das für die Salzbildung der Pyrone von grofsem Interesse wäre. Das bei der Alkylierung entstehende, höchst komplizierte Reaktionsgemisch wurde nun zwar unter Aufwand von aufserordentlich viel Mühe und Zeit in einer langen Reihe fraktionierter Vakuumdestillationen untersucht, ohne dafs ich indes auch nur Spuren eines Acetals in irgend einer Fraktion aufzufinden vermochte. Alles liefs vielmehr deutlich die inzwischen auch anderwärts bestätigte Tatsache erkennen, dafs in dem Kaliumsalz bereits ein offener Körper und kein Pyronderivat mehr vorliegt. Es war nämlich aufser wenig Pyron, Methylpyron und einem unaufgeklärten Körper $C_8H_{14}O_3$ immer als höchsiedender Anteil der Dimethyläther des Bisoxymethylenacetons in dem Reaktionsgemisch enthalten.

In methylalkoholischer Lösung nahm die Alkylierung bis zum Eintritt neutraler Reaktion einige Stunden in Anspruch. Dann wurde zur vollständigen Abscheidung des Jodkaliums mit sehr viel trockenem

Äther gefällt, wobei sich viel rote Schmiere abschied. Diese ist in Alkali rotbraun löslich, daraus durch Säure alsbald in braunen Flocken erstarendes Öl fällbar, sie wurde nicht näher untersucht. Die ätherische Lösung wurde unter Klärerdezusatz filtriert, nach dem Eindampfen bei 30° im Vakuum hinterblieb ein eigentümlich riechendes rotbraunes Öl, dessen Trennung durch fraktionierte Vakuumdestillation versucht wurde. Um von dem komplizierten Reaktionsgemisch sowie von den äufserst mäfsigen Ausbeuten einen Begriff zu geben, sei hier das Resultat einer ersten Fraktionierung angeführt. Aus 35 g Pyron, 1 Atom Kalium und $1^1/_2$ Molekül Jodmethyl wurde etwa 30 g Rohöl erhalten. Die Destillation nahm folgenden Verlauf:

Fraktion	Druck	Temperatur	Ölbad	Gewicht	Bemerkung
1	11,5 mm	80—100°	120°	6,52 g	Langsam. Ansteigen d. Therm.
2	11,5 „	100—108,5°	140°	4,30 g	
3	11,5 „	109—126°	145°	6,30 g	
4	12,5 „	126—128,5°	165—80°	0,88 g	
5	12,5 „	128,5—30°	210°	3,50 g	
				Starker Rückstand	

Ein ganz ähnliches Resultat erhielt ich bei Methylierung des Kaliumsalzes in ätherischer Suspension, also unter den denkbar mildesten Bedingungen; auch hier entsteht ein ebenso kompliziertes Gemisch von Reaktionsprodukten; es gelang nicht, die Ausbeute an Dimethyläther zu heben. Die sehr zahlreichen Methylierungsversuche in Suspension wurden so ausgeführt, dafs die konzentrierte methylalkoholische Lösung des Kaliumsalzes mit viel trockenem Äther in einer Stöpselflasche gefällt, durch sofortiges Schütteln die Fällung an die Wände verteilt und dann unter Zusatz von Glasperlen und geglühtem Natriumsulfat bis zur neutralen Reaktion an der Maschine geschüttelt wurde, was etwa 10 Tage in Anspruch nahm. Die dann filtrierte Ätherlösung wurde behandelt wie bei den Versuchen in methylalkoholischer Lösung, vgl. oben.

Bei der weiteren Verarbeitung der aufgeführten Fraktionen zeigte es sich, dafs in der Hauptsache Höchst- und Niedrigstsiedendes entstanden war; aus den dazwischen siedenden Produkten wurde nach

wiederholter Fraktionierung Methylpyron isoliert durch Kristallisation einer von 108—13° bei 11—12 mm übergehenden Fraktion in der Kältemischung. In dieser sowie der vorhergehenden Fraktion war auch Pyron enthalten, die beiden Pyrone lassen sich durch Versetzen des Rohöls mit alkoholischer Chlorcalciumlösung und darauffolgendes Fällen mit nicht zu viel Äther leidlich von den anderen Bestandteilen des Reaktionsgemisches trennen.

Der niedrigst siedende Anteil $C_8H_{14}O_3$

wurde durch wiederholte Fraktionierung von Fraktion 1 S. 74 rein erhalten. Die Substanz ging zuerst unter 10 mm Druck von 75—82° über (Analyse I), dann unter gewöhnlichem Druck von 187—91° (726 mm, Therm. i. D. bis 60°) (Analyse II). Erst nach nochmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck von 191—94° (corr.) war sie analysenrein (Analyse III).

I. 0,3087 g Substanz gaben 0,6858 g CO_2 und 0,2561 g H_2O.
II. 0,2757 g „ „ 0,6114 g CO_2 „ 0,2296 g H_2O.
III. 0,1491 g „ „ 0,3314 g CO_2 „ 0,1224 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_3$: C 60,76 % H 8,86 %
Gefunden: I. C 60,57 % H 9,29 %
II. C 60,48 % H 9,32 %
III. C 60,62 % H 9,18 %

$D\frac{0°}{4°} = 0{,}987.$

Für die der Substanz zweifellos zukommende Formel $C_8H_{14}O_3$ habe ich kein passendes Strukturbiid finden können, sie wurde nur kurz untersucht. Sie stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruch dar, in Wasser ist sie wenig löslich, wasserdampfflüchtig mit kampferähnlichem Geruch. Gegen Permanganat und Soda sowie gegen Brom ist der Körper unbeständig, beim Kochen mit alkoholischem Kali bleibt er anscheinend unverändert; nach dem Reinigen durch Alkali reagiert er nicht mehr mit Eisenchlorid. Mit alkoholischer Chlorcalciumlösung sowie mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure entsteht keine Fällung.

Aus der höchstsiedenden Fraktion (S. 74) wurde nach mehrmaliger Destillation der

Dimethyläther des Bisoxymethylenacetons

als dickliches, schwach gelblich gefärbtes Öl erhalten, das, in Dampfform farblos, unter 13,5—14 mm Druck von 138—42° überging.

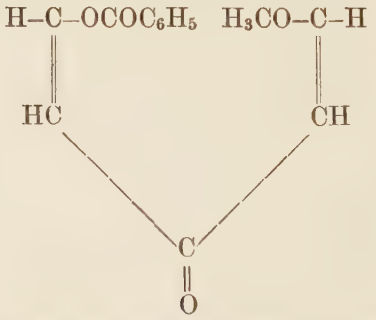
Leider ist es nicht gelungen, die Verbindung vollkommen zu reinigen, sie wies in allen Präparaten einen etwas zu hohen Wasserstoffgehalt auf.

I. 0,2400 g Substanz gaben 0,5229 g CO_2 und 0,1648 g H_2O
II. 0,1689 g „ „ 0,3674 g CO_2 „ 0,1154 g H_2O
III. 0,1918 g „ „ 0,4172 g CO_2 „ 0,1310 g H_2O

Berechnet für $C_7H_{10}O_3$: C 59,15 % H 7,04 %
Gefunden: I. C 59,42 % H 7,68 %
II. C 59,33 % H 7,64 %
III. C 59,32 % H 7,64 %

Die Eigenschaften der Substanz lassen indes keinen Zweifel hinsichtlich ihrer Konstitution. Die frisch bereitete alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid nur eine ganz schwach rosa Färbung, beim Stehen oder Anwärmen wird sie rasch tiefblutrot. Der Dimethyläther des Bisoxymethylenacetons ist schwerer als Wasser; er löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem sehr leicht, beim raschen Abkühlen fällt er zum Teil wieder unverändert aus. Mit Äther ist er mischbar, nicht mit Gasolin. Mit Chlorcalcium liefert er ein durch sehr viel Äther aus der alkoholischen Lösung fällbares Additionsprodukt, woraus man ihn unverändert abdestillieren kann. In Äther, der nicht zu wenig Alkohol enthält, ist indessen das Additionsprodukt beträchtlich löslich, wodurch es sich von den Chlorcalciumverbindungen der Pyrone unterscheidet.

3. Bildung des Monomethylätherbenzoats durch Kaliummethylat und Benzoylchlorid.



Schüttelt man die trockene ätherische Suspension von Methylätherkaliumsalz mit etwas weniger als der molekularen Menge Benzoylchlorid, die man tropfenweise zufügt, so tritt rasch eine von starker Gelbfärbung begleitete Reaktion ein, als deren Hauptprodukt das Benzoat des Monomethyläthers in einer Ausbeute von zwei Dritteln der Theorie erhalten wird. Die ätherische Lösung spült man mit

Wasser in einen Scheidetrichter, wo man sie bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches vorsichtig mit Sodalösung durchschüttelt. Die gut über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wird dann konzentriert, bis sich in der Hitze Kristalle abscheiden. Beim Abkühlen erhält man dann eine prächtige farblose Kristallisation, deren Mutterlauge bei weiterem Einengen noch eine Portion der Substanz liefert. Die Lauge hievon hält eine geringe Menge von gelbgefärbtem Nebenprodukt zurück, das noch nicht untersucht wurde. Versäumt man die Reinigung durch Soda oder läfst man unreines Produkt an der Luft liegen, so passiert es zuweilen, dafs es braun wird oder völlig verschmiert.

Aus Essigester oder Benzol, worin die Substanz schon in der Kälte leicht, in der Wärme spielend löslich ist, und aus Alkohol kristallisiert sie in vier- und sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 93—94°. In Äther ist sie in der Kälte ziemlich leicht, bei Siedetemperatur leicht löslich, durch Umkristallisieren aus Äther wurde einmal ein Präparat vom Schmelzpunkt 98,5—99° erhalten. In Petroläther löst sich der Körper ziemlich schwer, leicht in Schwefelkohlenstoff, in Wasser ist er unlöslich.

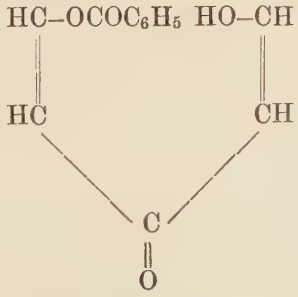
0,2088 g Substanz gaben 0,5142 g CO_2 und 0,0968 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$: C 67,21 % H 5,33 %

Gefunden: C 67,16 % H 5,19 %

Bei kurzem Kochen mit Soda bleibt die Substanz anscheinend unverändert; durch heifse Natronlauge wird sie allmählich unter Zersetzung mit rotgelber Farbe gelöst. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid momentan keine Färbung, im Laufe etwa einer Viertelstunde wird die Flüssigkeit allmählich tiefblutrot.

Monobenzoat des Bisoxymethylenacetons.



Während die beschriebene Benzoylmethylverbindung des Bisoxymethylenacetons beim 18stündigen Stehen in acetonwäfsriger Lösung

noch gar nicht verändert wird, tritt glatte Hydrolyse ein, wenn man sie in Aceton auflöst, mit Wasser so verdünnt, daſs eben noch keine Trübung eintritt und, mit einem oder zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde stehen läſst. Beim Eingieſsen in viel Wasser scheidet sich dann das neue Benzoat in anfangs schneeweiſsen, beim Liegen an der Luft gelb werdenden Flocken ab, die aus feinen Nädelchen bestehen. Aus 2 g Ätherbenzoat wurden 1,6 g dieses Körpers erhalten, entsprechend 85 % der Theorie. Das Filtrat gab beim Ansäuern wenig Benzoësäure (0,2 g).

Das Benzoylderivat ist in Wasser in der Kälte fast gar nicht löslich, beim Kochen erleidet es Abspaltung von Benzoësäure. In Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther löst es sich schon in der Kälte sehr leicht, dagegen schwer in kaltem Gasolin, leicht in heiſsem. Wiederholt aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert, bildet es schwach gelbliche langgestreckte und zugespitzte Kristallblätter vom Schmelzpunkt 80,5—81°; aus den Gasolinmutterlaugen kám beim längeren Stehen noch eine geringe Menge körniger Kristalle heraus (vgl. unten). Der Körper reagiert sauer auf Lackmus, mit Eisenchlorid gibt er momentan eine tiefrote Färbung.

0,1100 g Substanz gaben 0,2665 g CO_2 und 0,0447 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$: C 66,06 % H 4,58 %
Gefunden: C 66,08 % H 4,55 %

Das Monobenzoat löst sich in Soda leicht auf; durch Schwefelsäure entsteht aus dieser Lösung eine Fällung, die in den meisten Beziehungen (Schmelzpunkt 81°) der beschriebenen Verbindung gleicht und ungeänderte Zusammensetzung aufweist.

0,1431 g Substanz gaben 0,3470 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$: C 66,06 % H 4,58 %
Gefunden: C 66,13 % H 4,67 %

Sie unterscheidet sich aber in folgenden Punkten: sie kristallisiert in warzenförmigen, körnigen Aggregaten; die Farbe ist tiefer (hellockergelb); die Löslichkeitsdifferenz für kaltes und siedendes Gasolin ist viel geringer. Wahrscheinlich liegen hier zwei desmotrope Formen des Benzoats vor.

Ein Teil der durch Ansäuern der Sodalösung entstandenen Fällung ist auch in heiſsem Gasolin fast unlöslich, beim Umkristallisieren des Benzoats aus diesem Lösungsmittel bleibt er zurück als eine Substanz vom unscharfen Schmelzpunkt 67°, die eine intensive Eisenchloridrotfärbung gibt.

Das Kupfersalz der Benzoylverbindung entsteht in alkoholischer Lösung derselben auf Zusatz von überschüssiger wäfsriger Kupferacetatlösung und bildet eine hellgrüne, in verdünnter Essigsäure unlösliche Fällung. Das Salz ist in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester auch in der Wärme nur spärlich löslich, aus letzterem Solvens läfst es sich umkristallisieren; es stellt dann hellzeisiggrüne, sehr lange, weiche Prismen dar. Durch Wasser wird es aus alkoholischer Lösung in hellgrünen Flocken sehr feiner Nädelchen gefällt. Es zersetzt sich gegen 200°.

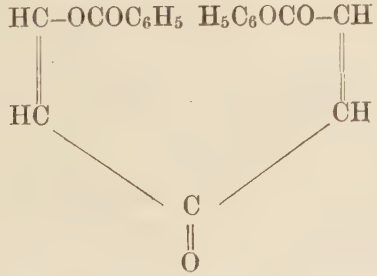
0,1416 g Substanz gaben 0,0220 g CuO.

Berechnet für $(C_{12}H_9O_4)_2Cu$: Cu 12,62 %

Gefunden: Cu 12,41 %

Das Silbersalz des Benzoates bildet sich als weifser Niederschlag beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Benzoat mit einer wäfsrigen Silbernitratlösung, zersetzt sich jedoch fast augenblicklich unter Schwarzbraunfärbung, ein Verhalten, das mit dem schon bekannten Oxymethylensilbersalze völlig übereinstimmt. Um zu prüfen, ob hiebei vielleicht durch Abspaltung von ameisensaurem Silber das Benzoat des Oxymethylenacetons gebildet wird, wurde 1 Molekül Benzoat in 1 Molekül $^1/_{10}$-Normalnatronlauge gelöst und mit 1 Molekül Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag färbte sich in wenigen Minuten dunkel, die Flüssigkeit gab an Äther, auch nach starkem Ansäuern, immer nur Benzoësäure ab, andere Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert.

4. Bildung des Dibenzoates durch Alkali und Benzoylchlorid.



Pyron tritt nicht in Reaktion, wenn man seine wäfsrige Lösung mit Benzoylchlorid behandelt; auch dann nicht, wenn man Pyronlösung mit Benzoylchlorid (2 Moleküle) versetzt und allmählich unter Umschütteln Natronlauge (4 Moleküle) hinzufügt. Hingegen entsteht die Dibenzoylverbindung des Bisoxymethylenacetons in reichlicher Ausbeute, sobald man Pyron zuerst der Einwirkung von wäfsrigen

Alkalien aussetzt und das dadurch gebildete Bisoxymethylenaceton durch Benzoylieren abscheidet. Infolge ihrer vollständigen Wasserunlöslichkeit ist die Bildung dieser Dibenzoylverbindung eine empfindliche Probe auf das Vorhandensein von Pyron in wäfsrigen Lösungen.

1,5 g Pyron wurden eingetragen in die Lösung von 5 g (8 Moleküle) Ätznatron in 80 ccm Wasser. Nach einviertelstündigem Stehen begann ich in die schwach gelbgefärbte Lösung, die andauernd bei 0° gehalten wurde, Benzoylchlorid einzutragen; die ganze Menge (7,3 g = 3 Moleküle) wurde langsam, unter beständigem Schütteln in zwei Stunden zugefügt. Die Ausbeute an Dibenzoylverbindung, die sich in schwach bräunlichen Flocken ausschied, betrug 2,2 g, entsprechend 44 % der Theorie. Aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern Benzoësäure aus, in der Lösung blieb ein Körper, der eine intensiv blutrote Eisenchloridreaktion gab. Das Filtrat von der Benzoësäure lieferte, nach dem Neutralisieren eingedampft und ausgeäthert, eine nur sehr geringe Pyronmenge, die als Chlorhydratfällung nachgewiesen wurde.

Die nämliche Dibenzoylverbindung wurde auch erhalten durch Benzoylieren des oben beschriebenen Bisoxymethylenacetonmonobenzoates in alkalischer Lösung.

Das mittels Alkali und Benzoylchlorid dargestellte rohe Dibenzoat ist oft etwas alkalihaltig und wird deshalb zur Reinigung in Benzol aufgenommen, worin es sich in der Kälte schon leicht löst, und daraus durch Gasolin abgeschieden, worin die Substanz fast unlöslich ist. Für die Analyse wurde die Verbindung aus Alkohol umkristallisiert; sie ist darin in der Hitze sehr leicht, schwer in der Kälte löslich und scheidet sich in farblosen Spiefsen vom Schmelzpunkt 111,5—112° aus.

0,1194 g Substanz gaben 0,3087 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.

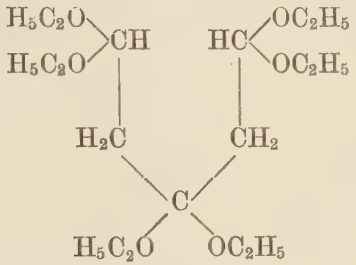
Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$: C 70,81 % H 4,35 %
Gefunden: C 70,52 % H 4,46 %

In warmem Äther ist die Substanz mäfsig, in kaltem schwer löslich, in Soda und Natronlauge vollständig unlöslich, ebenso in Wasser, worin sie selbst beim Sieden nicht schmilzt; beim Kochen damit tritt bald Verseifung ein unter Abspaltung von Benzoësäure.

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung des Dibenzoats momentan keine Färbung, bei mehrstündigem Stehen aber, oder bei kurzem Kochen beobachtet man intensive Rotfärbung.

Mit dem Dibenzalaceton zeigt dieses Dibenzoat trotz einer gewissen Analogie in der Struktur keine Ähnlichkeit im Verhalten, es löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure.

5. Hexaäthylacetal des Diformylacetons,
gebildet mit Salzsäure, Alkohol und Orthoameisenester.



Beim Kochen mit Orthoameisenester oder bei mehrtägigem Stehenlassen mit dem Ester und Salmiak bleibt Pyron unverändert; in alkoholischer, schwach salzsaurer Lösung liefert es ein einziges Reaktionsprodukt, gleichviel ob ein oder mehrere Moleküle des Esters zur Anwendung kommen.

a) 2 g Pyron wurden in der Absicht, das Acetal des Pyrons zu erhalten, vier Stunden lang unter Rückfluſs mit 9 g Orthoameisensäureäthylester (etwa 3 Moleküle) ohne irgendwelchen sonstigen Zusatz gekocht. Die dann schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit lieferte bei der Destillation nur Pyron und Orthoameisenester.

b) Nach einer Vorschrift von E. Raben (Dissertation, Kiel 1902) zur Darstellung von Ketonacetalen wurde ein Versuch mit Pyron angesetzt. 6 g absoluter Alkohol (3 Moleküle) wurden mit 0,5 g feingepulvertem Salmiak etwa eine Stunde gekocht behufs möglichst feiner Verteilung des Salzes; dann, nach dem Erkalten, wird dazu eine Lösung von 3 g Pyron (1 Molekül) in 5,1 g Orthoameisenester ($1^1/_{10}$ Molekül) zugegeben. Nach dreitägigem Stehen wurde der Versuch aufgearbeitet, die Flüssigkeit zeigte auch nach dem Erwärmen keine Eisenchloridreaktion. Der Alkohol wurde unter gewöhnlichem Druck abdestilliert, der Rückstand gab bei der Fraktionierung im Vakuum Orthoameisenester und reines Pyron (2,6 g); ein höher siedendes Produkt wurde nicht gebildet.

c) Nach einer anderen Vorschrift (ebenda) zur Acetalisierung von Ketonen liefs sich endlich Pyron in Reaktion bringen. 3 g Pyron (1 Molekül), 15 g Orthoameisenester (3 Moleküle) und 13,5 g Alkohol (9 Moleküle) wurden vermischt und, mit drei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, 16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde die dunkelrotbraune Flüssigkeit, welche sehr intensive Eisenchloridreaktion gab, vorsichtig mit Natriumäthylat

neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck (12,5 mm) destilliert, mit folgendem Ergebnis:

Fraktion	Therm.	Ölbad	Bemerkung
1	43°	80°	Orthoameisenester.
2	45—148°	160°—190°	Pyronkristalle im Vorstofs, kein Pyronsiedepunkt.
3	148—58°	190°	Sehr lebhafte Destillation, leidlich konstant bei 154°, 4,4 g Ausbeute (berechnet für Hexaäthylacetal 9,4 g).

Da die letzte Fraktion noch etwas pyronhaltig war, wurde sie nochmals im Vakuum fraktioniert, die Hauptmenge ging unter 14 mm Druck bei 149°—153° über; auch unter gewöhnlichem Druck (714 mm) destillierte die Substanz unzersetzt, und zwar zwischen 267—70° (unkorr.; korr. Siedepunkt 279—282°). Zwei Analysen, eine vom Rohprodukt (I) die andere von der durch einmalige Vakuumdestillation gereinigten Substanz (II) beweisen, dafs das Hexaäthylacetal des Diformylacetons vorliegt:

I. 0,1592 g Substanz gaben 0,3528 g CO_2 und 0,1568 g H_2O.
II. 0,1716 g „ „ 0,3822 g CO_2 „ 0,1655 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{36}O_6$: C 60,66 % H 10,79 %
Gefunden: I. C 60,44 % H 11,02 %
II. C 60,71 % H 10,79 %

$$D\frac{0°}{4°} = 0{,}982.$$

Mit organischen Solventien ist das Acetal mischbar; gegen Permanganat und Soda ist es in reinem Zustand beständig; es liefert jedoch leicht Zersetzungsprodukte, die Permanganat entfärben. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid erst nach ein- bis zweistündigem Stehen eine intensive Rotfärbung, rasch beim Erwärmen. Beim Aufbewahren, namentlich an der Luft, beginnt sich das Acetal schon in den ersten Tagen zu zersetzen unter Abscheidung bräunlicher Flocken. In kaltem Wasser ist es spärlich löslich, beim Erwärmen oder Aussalzen scheidet es sich als ölige Trübung ab. Beim mehrstündigen Schütteln mit Wasser bleibt es fast unverändert. 2 g reines Acetal wurden mit 50 ccm Wasser 14 Stunden geschüttelt, die ziemlich unveränderte Ölmenge in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Unter 12,6 mm Druck gingen von 146—56° bei

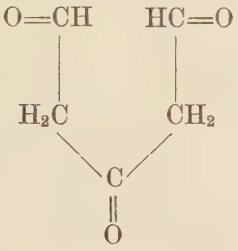
190—210° Ölbadtemperatur 1,4 g Flüssigkeit über, der Kolbenrückstand wog 0,3 g. Das Produkt wurde analysiert:

0,1057 g Substanz lieferten 0,2334 g CO_2 und 0,0989 g H_2O.

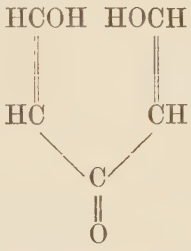
Berechnet für $C_{17}H_{36}O_6$: C 60,66 % H 10,79 %
Gefunden: C 60,22 % H 10,47 %

Der Hauptsache nach liegt also auch nach dem Schütteln mit (destilliertem) Wasser noch das Hexaäthylacetal des Diformylacetons vor, wenngleich die gefundenen Zahlen eine kleine Verschiebung gegen die Werte des Tetraäthylacetals (C 57,35 %, H 9,56 %) zeigen, wonach also die Hydrolyse schon etwas begonnen hätte.

Bisoxymethylenaceton.

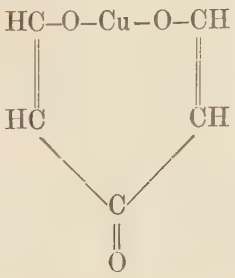


Diformylaceton



Bisoxymethylenaceton

Schüttelt man das Acetal mit der zwanzigfachen Menge einprozentiger Salzsäure, so geht es im Verlauf mehrerer Stunden klar in Lösung; die Flüssigkeit gibt höchst intensive Eisenchloridreaktion und zeigt denselben charakteristischen Geruch, wie er beim Ansäuern von Monoxymethylenacetonnatrium auftritt, den Geruch des freien Oxymethylen oder Formylketons. Das Hexaäthylacetal ist hydrolisiert worden zum Diformylaceton, dessen genauere Untersuchung begonnen worden ist. Analysiert wurde das Reaktionsprodukt in Form seines prächtigen Kupfersalzes,



das sich in einer Ausbeute von 70 % der Theorie aus der wäfsrigen Lösung abscheiden liefs. Da aus seiner Mutterlauge noch eine erhebliche Menge eines anderen bräunlichgelben Kupfersalzes ausfiel[1]), so kann Pyronbildung in der Lösung der Bisoxymethylenverbindung höchstens in recht untergeordnetem Mafse eingetreten sein.

Die salzsaure Lösung der Diformylverbindung färbt sich auf Zusatz von Natrium- oder Kupferacetat tief dunkelgrün und scheidet metallglänzende scharf begrenzte Prismen von olivgrüner Farbe aus, die in lufttrockenem Zustand zur Analyse dienten.

0,2144 g Substanz gaben 0,2693 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.
0,1911 g „ „ 0,0860 g CuO.

Berechnet für $C_5H_4O_3Cu$: C 34,48 % H 2,30 % Cu 36,18 %
Gefunden: C 34,26 % H 2,43 % Cu 35,96 %

Vergebliche Versuche zur Synthese des Bisoxymethylenacetons.

Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, das von Claisen[2]) beschriebene Natronsalz des Oxymethylenacetons mit Ameisenester weiter zu kondensieren und so das Bisoxymethylenaceton aus Aceton und Ameisenester aufzubauen. Sie scheiterten an der Unlöslichkeit dieses Natronsalzes in Ameisenäthyl- wie -amyläther einerseits, andererseits an der in diesem Fall kondensationshindernden Gegenwart von Alkohol, der ein Lösungsmittel für das Salz gewesen wäre. Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten suchte ich das Natronsalz durch Benzoylierung in lösliche Form zu bringen.

Benzoylderivat des Oxymethylenacetons.

$$CH_3—CO—CH=CH—OCOC_6H_5.$$

Läfst man zu der ätherischen Suspension des nach Claisen dargestellten Oxymethylenacetonnatriums vorsichtig unter Kühlung und Umschütteln Benzoylchlorid (1 Molekül) zutropfen, so entsteht in reichlicher Ausbeute das Benzoat des Oxymethylenacetons, das sich beim Einengen der mit Sodalösung und Wasser gewaschenen Ätherlösung in wasserhellen Kristallen abscheidet. Wenn man die Benzollösung der Substanz mit Gasolin fällt, so bildet sie sechsseitige, teil-

1) Der Kupfergehalt dieses Salzes, das vermutlich einem Kondensationsprodukt angehört, entsprach der Formel $(C_5H_5O_3)_2Cu$.

2) Ber. 21, 1144 [1888].

weise zugespitzte Prismen und vierseitige Tafeln. Ein so gereinigtes Präparat diente zur Analyse, sein Schmelzpunkt lag bei 90—90,5°.

0,1480 g Substanz gaben 0,3778 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$: C 69,77 % H 5,43 %

Gefunden: C 69,62 % H 5,44 %

In Benzol und Alkohol löst sich die Substanz spielend leicht, reichlich in Äther, leicht in warmem Gasolin, mäfsig in kaltem, hieraus ist sie gut umkristallisierbar. Der Körper schmilzt unzersetzt und scheint auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt zu sieden.

Zahlreiche Versuche, mit Hilfe dieses Benzoats den zweiten Formylrest in das Aceton einzuführen, verliefen resultatlos. Natrium blieb ohne kondensierende Wirkung auf die ätherische Lösung äquimolekularer Mengen von Benzoat und Ameisenester, bei diesem Versuch wurde die angewandte Menge Benzoat unverändert zurückerhalten. Festes Natriumäthylat zur Lösung des Benzoats in Ameisenäthyl- oder -amylester zugegeben, bewirkte, auch beim Erwärmen, keine Kondensation im gewünschten Sinne, das Benzoat wurde teils zersetzt, teils blieb es unverändert. Schliefslich versuchte ich noch mittels des Benzoats und Orthoameisensäureäthyl- wie -methylesters mit Hilfe von Essigsäureanhydrid den Äthoxy- bzw. Methoxymethylenrest ins Oxymethylenaceton einzuführen. In diesem Falle wurde fast alles Benzoat zersetzt, nur geringe Spuren wurden wiedergewonnen, Benzoësäure trat in sehr beträchtlicher Menge als Spaltungsprodukt auf.

B. Bildung von Pyron aus Derivaten des Bisoxymethylenacetons.

1. Einfluſs von Zeit und Temperatur.

Der Monomethyläther des Bisoxymethylenacetons, dargestellt durch Zersetzen des Kuliumsalzes in ätherischer Suspension mit der berechneten Menge ätherischer, tropfenweise zugefügter Salzsäure, und kaltes Einengen der Ätherlösung im Vakuum, verliert beim Aufbewahren langsam die Eisenchloridreaktion; beim Destillieren geht er sofort in Pyron über: aus 2,3 g Substanz destillierten unter 18 mm Druck bei 100—103° 1,45 g Pyron ab, unter Hinterlassung eines Rückstandes.

In derselben Weise ist die Bildung von 3-Methylpyron aus dem C-Alkylierungsprodukt des Monomethyläthers zu erklären.

Das frisch destillierte Hexaäthylacetal des Diformylacetons enthält gar kein Pyron, aber ein etwa drei Tage altes Präparat, das wiederholt geöffnet worden war, lieferte mit ätherischer Salzsäure eine sehr reich-

liche Fällung hygroskopischer Prismen, deren Salzsäuregehalt (28,2 %) mit dem des Pyronchlorhydrats (27,7 %) annähernd übereinstimmt. 0,2 g des Acetals lieferten 0,036 g Chlorhydrat, es war also schon eine sehr beträchtliche Pyronmenge gebildet worden.

Das Monobenzoat des Bisoxymethylenacetons zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf die Schmelztemperatur oder beim Kochen mit Ligroïn (Siedepunkt 105—140°) am Rückflufskühler. Die Ligroïnlösung, von ausgeschiedener Schmiere getrennt, gab beim Verdünnen mit Äther und Versetzen mit ätherischer Salzsäure Pyronchlorhydrat (0,1 g aus 0,4 g Benzoat), die Mutterlauge enthielt Benzoësäure (0,12 g).

Das Dibenzoat liefert beim Überhitzen Pyron, Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid. Aus der Methylbenzoylverbindung entsteht neben den ersten beiden Spaltungsprodukten Benzoësäuremethylester.

2. Einwirkung ätherischer Salzsäure.

Das Monomethylätherbenzoat wird durch ätherische Salzsäure unter quantitativer Bildung von Pyron zersetzt. Die ätherische Lösung dieser Benzoylverbindung bleibt auf Zusatz von ätherischer Chlorwasserstoffsäure einige Stunden klar und scheidet dann ein hygroskopisches Salz in Form schöner, zentimeterlanger Prismen aus, deren Chlorgehalt annähernd der Formel $(C_5H_4O_2)_2 . HCl$ entspricht;[1]) das ätherische Filtrat enthält Benzoylchlorid und Benzoësäure.

Auch mit wäfsriger, einprozentiger Salzsäure gekocht, liefert der Methylbenzoylkörper neben wenig Schmiere reichliche Pyronmengen.

Mono- und Dibenzoat des Bisoxymethylenacetons zeigen das nämliche Verhalten gegen ätherische wie wäfsrige Chlorwasserstoffsäure.

Noch rascher entsteht Pyron mittels ätherischer Salzsäure aus dem Dimethyläther und aus dem Hexaäthylacetal des Bisoxymethylenacetons.

---

1) Vgl. S. 64.

Curriculum vitae.

Ich, Rudolf Josef Wilhelm Pummerer, katholischer Konfession, bin am 26. Juni 1882 zu Wels in Oberösterreich geboren, als Sohn des Fabrikbesitzers Rudolf Pummerer und dessen Gattin Hermine, geborne Isbary, besuchte vom 15. September 1892 bis 25. März 1896 das Kaiserl. Kgl. Gymnasium zu Kremsmünster in Oberösterreich, von da ab bis zum Absolutorium im Jahre 1900 das Kgl. Maximiliansgymnasium zu München, woselbst mein Vater Heimats- und Bürgerrecht erworben hat. Am 23. Oktober 1900 bezog ich die Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München, an der ich mich seither dem Studium der Chemie gewidmet habe.